# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 2 DÉCEMBRE 1935.

PRÉSIDENCE DE M. PIERRE-AUGUSTIN DANGEARD.

#### RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. Emmanuel Leclainche est élu Vice-Président pour l'année 1936 par 58 suffrages.

Il y a 1 bulletin blanc.

M. Robert Bourgeois, par 60 suffrages, est élu, M. Louis Bouvier, par 56 suffrages, est réélu membre des Commissions administratives.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. Pierre-Augustin Dangeard donne à l'Académie quelques renseignements sur son voyage en Angleterre, où il était l'hôte de la Société Royale de Londres au titre de Président de l'Académie des Sciences. C'est en cette qualité qu'il a assisté à la séance annuelle de la Société Royale et au banquet qui a suivi.

En réponse aux souhaits de bienvenue qui lui ont été adressés, le Président a présenté les compliments de l'Académie et ses sincères remerciements.

Notice sur Henry Fairfield Osborn, par M. Henri Douvillé.

Ce qui frappe surtout dans la vie d'Osborn c'est l'unité de vues qui a constamment dirigé ses travaux. Son père était président d'un chemin de fer de l'Illinois et le destinait à la pratique des affaires; il achève son éducation à l'Université Princeton; il suit notamment des cours de biologie et de géologie. Un jour par hasard on parle entre camarades des belles découvertes de Morsh dans le Far-West, et l'on projette d'y faire de nouvelles expéditions. Son imagination en est vivement frappée. Une expédition est en effet organisée en 1877 dans le Colorado et le Wyoming: Osborn en fait partie et à son retour il consacre le meilleur de son temps à la préparation et à l'étude des fossiles recueillis. L'année suivante il participe à une nouvelle expédition; il en est de plus en plus intéressé, sa vocation est fixée, il sera paléontologiste.

Dès 1878 il publie un premier travail sur un des grands Dinosauriens qu'il a découverts; deux ans après c'est un nouveau Rhinocéridé qu'il nous fait connaître. C'est le début d'une longue série de publications, descriptions de fossiles, Notes et Mémoires, articles de Revues, qu'il poursuivra inlassablement pendant plus de 50 années; on en comptera plus de 800.

Je ne citerai que quelques-uns des plus importants: Origine et évolution de la vie; Origine et classification des Mammifères; Évolution du système dentaire en partant du type triangulaire; Corrélations entre les horizons des Mammifères tertiaires en Europe et en Amérique; Classification des Titanotherium dans le Wyoming et le Nebraska; Rapports de l'évolution et de la religion dans l'éducation, etc.

La question de l'homme fossile est soulevée en Amérique; il ne pouvait s'en désintéresser, il vient l'étudier en Europe. Il visite en France nos merveilleux gisements et nos collections: je me rappelle sa visite à l'École des Mines, un échantillon attire son attention, il le publiera plus tard. Il poursuit son voyage en Italie et en Espagne et à son retour il publie son important Ouvrage sur les hommes de l'âge de pierre (1914). Peu après il nous donne une synthèse remarquable sur les divisions du Pléistocène, en relation avec la préhistoire de l'homme, il étudie l'évolution des races humaines et d'après leurs conditions d'existence et d'habitat, d'où des modifications progressives que nous appelons des races et qui, nous dit Osborn, sont de véritables espèces.

Dans un autre Mémoire il reviendra sur ces adaptations progressives aux conditions de milieu, qui pour lui seront l'origine des espèces. S'il

admet en principe la théorie de Lamarck sur l'acquisition du caractère, il ne les considère pas comme directement héréditaires.

Mais c'est toujours l'étude des grands Vertébrés qui est le principal objet des recherches.

A la suite d'un voyage d'études en Allemagne il a été nommé en 1881 professeur à Princeton, puis en 1883 à Colombia; il est attaché à l'American Museum of Natural History et il y fondera le département de la Paléontologie des Vertébrés. Il va y créer son œuvre maîtresse; il y réunira le plus grand nombre possible d'échantillons (plus de 85000, comme il nous le dira un jour), mais aussi il les classera de manière à les mettre à la portée de tous. A plusieurs reprises il insiste sur l'importance de ces collections au point de vue de l'instruction de la jeunesse et même des hommes de tout âge. Il deviendra le directeur de cette grande institution dont il fera un musée modèle.

Il n'a pas perdu le souvenir de ses premières expéditions dans le Far-West; c'est encore le meilleur moyen d'augmenter ses collections, surtout si on les dirige vers des pays nouveaux peu ou point connus. C'est ainsi qu'il organise en 1907 une expédition en Égypte dans le Fayoum. On sait les belles découvertes qui y ont été faites par son élève Andrews. Mais ce qui l'intéressera tout particulièrement, c'est qu'il y reconnaîtra l'origine et le premier développement des grands Proboscidiens à partir du petit Mœritherium.

Un autre problème le préoccupait, les relations des faunes de l'Amérique du Nord avec celles qui se sont développées en Asie, de l'autre côté du Pacifique; cette exploration nécessitait de véritables expéditions que la riche Amérique pouvait mener à bien. Il réussit à les organiser en 1921 en trois saisons de 1921 à 1925; le désert de Gobi put être exploré, on sait avec quel succès, et lui-même prit part à une de ces campagnes. Parmi les formes nouvelles qui ont été découvertes, Osborn nous a fait connaître les curieux Dinosauriens du Crétacé inférieur avec leurs œufs, découverte qui a même fixé un moment l'attention du grand public. Il a surtout mis en évidence les analogies fauniques existant entre les mammifères fossiles de la Mongolie et l'Amérique du Nord, en particulier pendant l'Oligocène, certaines espèces pouvant même être considérées comme représentatives de celles qui avaient vécu jusqu'en Europe.

Tout aussi importantes étaient les découvertes relatives à l'homme primitif et l'on a pu être tenté de considérer ces régions actuellement désolées comme le berceau de l'humanité.

Toujours préoccupé de l'évolution et de la classification des Vertébrés,

il cherche à préciser les rapports existant entre les formes successives, par un examen minutieux de tous leurs caractères. Il a pu distinguer ainsi un très un grand nombre de formes, 625 dans les Titanothères, 350 dans les Proboscidiens, comme il nous le dira lui-même; nous nous trouvons ainsi reportés à la question de l'origine des espèces. Il est venu en 1933 nous exposer personnellement ses dernières idées à ce sujet. Il distingue deux sortes de caractères, les Allométrons, représentés par les dimensions des différents organes, par exemple celles des différentes parties du squelette. Ils résultent de l'adaptation progressive de l'animal à ses conditions d'existence, nature du milieu sec ou humide, chaud ou froid, nature de la nourriture. C'est ainsi qu'on peut passer du petit Mœritherium, aux habitants aquatiques, au Mammouth de la tundra. Mais d'autres caractères, les Aristogènes, apparaissent brusquement, sans préparation, et il faut les considérer comme en puissance dans l'embryon, dans le génoplasme, par exemple le nombre des éléments de la dent.

Et il conclut en disant qu'il ne cherche pas à expliquer théoriquement les causes de l'adaptation et qu'il se borne à exposer les phénomènes qu'il a observés.

En terminant j'insisterai encore sur ses travaux relatifs au développement et à l'organisation des Musées d'histoire naturelle, et sur leur rôle éducatif. Cette diffusion de la science pure au moyen d'exhibitions ingénieuses et impressionnantes au Musée de New-York, au moyen d'écrits et de conférences à l'usage du grand public, c'est l'aboutissement voulu et raisonné d'un grand paléontologiste; aussi Osborn a-t-il été un des savants les plus populaires aux États-Unis.

On voit que, malgré sa diversité, son œuvre présente une belle et harmonieuse unité.

Pour les géologues du monde entier il restera non seulement celui qui nous a fait connaître un grand nombre de formes nouvelles, mais aussi et surtout le créateur de la magnifique collection de vertébrés de l'American Museum, et l'organisateur des célèbres expéditions du Fayoum et de la Mongolie.

La Société géologique de France lui a décerné son plus haut témoignage d'estime, la médaille d'or Gaudry, et en 1927 l'Académie a institué spécialement pour lui et en supplément une place de Correspondant.

Né à Fairfield, Connecticut, le 8 août 1857, Osborn est mort à Garrison, New-York, le 6 novembre 1935.

HISTOCHIMIE VÉGÉTALE. — Sur l'existence dans l'Eremothecium Ashbyii d'un pigment jaune se rapportant au groupe des flavines. Note de MM. Alexandre Guilliermond, Maurice Fontaine et Mis Anne Raffy.

L'un de nous a décrit précédemment sous le nom d'Eremothecium Ashbyii un Champignon isolé au Congo, des fruits de Cotonnier, par M. Massey. Ce Champignon offre un pigment jaune citron dont nous nous proposons de faire ici l'étude.

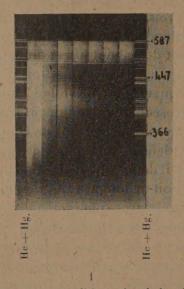
Ce pigment n'apparaît que lorsque la croissance commence à se ralentir et que la température se trouve au voisinage de 25°. Il se forme, surtout, en abondance sur géloses de Gorodkowa et de Sabouraud et diffuse dans la gélose à laquelle il confère une teinte jaune. Il se répand aussi dans le liquide des renflements des tubes Roux quand on cultive le Champignon sur tranches de carotte. A l'examen microscopique, le pigment n'apparaît que dans les filaments qui ont arrêté leur croissance et qui ne contiennent pas du glycogène; il fait toujours défaut dans les sporanges et les spores. Il est localisé dans les vacuoles auxquelles il donne une belle couleur jaune. Fréquemment il y cristallise sous forme, soit de longues aiguilles disposées en faisceaux ou entrecroisées, soit, parfois, de gros sphérocristaux (fig. 2).

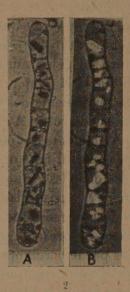
Le pigment ne présente pas les réactions microchimiques des composés phénoliques par le perchlorure de fer, l'acide chromique, le bichromate de potassium et l'acide osmique. Les vacuoles qui le renferment prennent en coloration vitale par le bleu de crésyle une teinte verte qui tranche avec la teinte violacée des vacuoles qui en sont toujours dépourvues, mais ce virage n'est pas l'indice d'une acidité du suc vacuolaire, car, par le rouge neutre, les vacuoles dépourvues de pigment se colorent en rouge cerise, alors que les vacuoles qui contiennent le pigment se teintent en rouge orangé. Il s'agit donc, simplement, dans les deux cas, d'une superposition du pigment et du colorant. Le pigment disparaît sous l'action des acides et des alcalis. Par le réactif iodo-ioduré, les cristaux du pigment prennent une coloration vert foncé et le pigment dissous dans le suc vacuolaire forme de nombreux sphérocristaux de même couleur; puis les cristaux se dissolvent et la coloration disparaît.

Le pigment présente une belle fluorescence verte sous l'influence des rayons ultraviolets: celle-ci se manifeste, soit dans la culture, soit dans la solution aqueuse du pigment, soit sous le microscope dans le pigment à l'état de solution dans la vacuole. Cette fluorescence est analogue à celle

que donnent les flavines découvertes dans la levure de bière par Warburg et étudiées ensuite par de nombreux auteurs. Comme les flavines, il est très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme, et précipite partiellement par l'acétate de plomb. Sa fluorescence est conservée intégralement quand on ajoute à la solution du formol ou de l'iode.

Si l'on ajoute à la solution aqueuse du pigment contenue dans un tube à essai une trace d'hydrosulfite de soude, on constate la décoloration de la





1, spectrogramme d'absorption de la solution aqueuse du pigment jaune d'E. Ashbyii; 2, portions de filaments du Champignon montrant des cristaux du pigment dans les vacuoles (B en lumière polarisée).

solution et la disparition de la fluorescence. En agitant le tube à l'air, la teinte jaune et la fluorescence réapparaissent. C'est là un caractère très important des flavines.

Une solution alcaline du pigment de pH=8,8 présente une belle fluorescence verte. L'addition goutte à goutte, dans cette solution, de la liqueur normale de soude, provoque la diminution, puis la disparition de la fluorescence verte qui fait place à une fluorescence bleue. L'addition goutte à goutte de la solution normale de HCl fait réapparaître la fluorescence verte. Une solution acide de pH = 3 offre une fluorescence verte typique. Si l'on y ajoute goutte à goutte de la solution normale de HCl, la fluorescence pâlit, puis disparaît remplacée par une fluorescence bleue. L'addition de la liqueur normale de soude ramène la fluorescence verte. Or, pour les

flavines, la fluorescence est constatée entre pH = 3 et pH = 9; au-dessus et au-dessous de ces pH, la fluorescence diminue beaucoup, puis passe au bleu et ces virages sont reversibles.

En irradiant par les rayons ultraviolets pendant i heure et demi environ, une solution aqueuse alcaline du pigment, puis en agitant la solution avec du chloroforme après acidification, le chloroforme se colore en jaune et présente une belle fluorescence verte. Après la même opération répétée avec une solution non irradiée, on constate que le chloroforme ne dissout pas le pigment. C'est encore une propriété très curieuse et très spécifique des flavines : si l'on soumet à l'irradiation ultraviolette une solution alcaline de flavine, on peut, après acidification, extraire avec le chloroforme un pigment, la lumiflavine, tout à fait analogue par sa couleur et sa fluorescènce à la flavine primitive, mais qui, en milieu acide, est soluble dans le chloroforme contrairement à la flavine. Enfin comme les flavines, le pigment en solution acide minéral normale peut être facilement adsorbé par la terre d'infusoires et extrait de cet adsorbant par le mélange pyridineméthanol-eau, utilisé dans les purifications de flavines.

Avec un spectrographe permettant d'étudier seulement le visible et le très proche ultraviolet (jusqu'à 3600 A, environ), le pigment se comporte encore comme une flavine: on observe avec la solution aqueuse du pigment de l'Eremothecium une bande dans le visible d'axe variant de λ 444 à 447 suivant les spectrogrammes et une autre bande dans l'ultraviolet débutant vers λ 390 (fig. 1). Les flavines présentent, on le sait, une bande dans le visible d'axe environ 445 et une bande dans le proche ultraviolet d'axe λ 370 qui commence précisément vers λ 390.

Tous ces caractères permettent donc d'identifier le pigment de l'Eremothecium au groupe des flavines qui comprend les flavoprotéines et les flavines types et de le considérer parmi ces dernières, étant donné qu'il est parfaitement dialysable en sac de collodion.

Nous avons d'ailleurs comparé le pigment de l'Eremothecium avec la lactoflavine extraite à l'état de pureté dont M. Karrer a eu l'obligeance de nous envoyer un échantillon. Nous avons pu constater que les caractères des deux pigments étaient les mêmes. Toutefois, nous n'avons pu retrouver sur la lactoflavine la formation de cristaux verts, par l'iode, constatée dans les vacuoles du Champignon.

Nous avons trouvé dans l'Ashbya Gossypii, Champignon très voisin de l'Eremothecium, un pigment jaune qui présente exactement les mêmes caractères que celui de ce dernier, mais qui ne se forme qu'en beaucoup

moins grande abondance et n'est visible, macroscopiquement et microscopiquement, que dans les vieilles cultures sur moût de bière gélosé.

Il est probable que ce pigment joue un rôle important dans le métabolisme de ces Champignons comme accepteur d'hydrogène. Il est très curieux de constater l'accumulation considérable de ce pigment dans l'Eremothecium. Il n'a pas été signalé, jusqu'ici, à notre connaissance, de cas où il y ait production d'autant de flavines.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — L'enroulement de la variété de Pomme de terre Belle de Juillet. Note de M. Julien Costantin.

Depuis 1929, j'ai constaté, avec mes collaborateurs, MM. Lebard et Magrou, l'extrême diffusion, surtout dans le nord de la France, de l'enrou-lement, une des dégénérescences de la Pomme de terre.

La variété Belle de Juillet (1) est très gravement malade en France, car tous les tubercules du commerce contiennent toujours le virus de l'enrou-lement (2). Théoriquement la purification paraît possible, néanmoins la sélection (par arrachage des plantes malades) conduit évidemment à un échec constant; la purification est, au contraire, possible avec beaucoup d'autres variétés, malheureusement elles se recontaminent très vite.

Le rendement de Belle de Juillet est très médiocre en plaine et aux basses altitudes (560<sup>m</sup>), il se relève à 1400<sup>m</sup> (3).

Belle de Juillet saine m'étant inconnue, j'ignore ce qu'elle pourrait produire en montagne. Il est vrai qu'on sait que le rendement des variétés saines est toujours supérieur à celui des types correspondants dégénérés (\*).

Je me suis proposé depuis 1930 d'étudier particulièrement Belle de Juillet enroulée. Je mentionnerai ici les constatations faites en 1934 et 1935 à deux altitudes dans les Pyrénées.

En 1934, les symptômes de l'enroulement ont été constatés dans ces deux stations (comme ils avaient été constamment observés depuis 1930 jusqu'à 1935 à Fontainebleau).

<sup>(1)</sup> Obtenue en Allemagne par W. Paulsen (en 1880); elle est toujours enroulée depuis 55 ans, ce qui est singulier.

<sup>(2)</sup> Presque partout en Europe, notamment en Allemagne, Juli est enroulée; cependant, mais rarement, on rencontre en Allemagne des pieds mosaïqués (mais sans enroulement). Il en existe de cette catégorie également dans le Grand Duché de Luxembourg.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus 198, 1934, p. 26.

<sup>(\*)</sup> J. COSTANTIN et P. LEBARD, C. R. Acad. Agric., 16, 1930, p. 1006.

J'indique ici les constatations inattendues faites en 1935 dans les Pyrénées.

Station du Peyras (1400m).

Observation faite le 24 septembre 1935. Plantation des tubercules le 29 avril; arrachage le 9 octobre.

Tubercules.	Récolte de 1934 fut faite :	Symptômes pathologiques.	Rende- ment au pied.
Fn°1 (1 tubercule)	au Peyras	Un pied à trois tiges vertes, sans enroulement ni mosaïque (1).	} 210 g
F n°3 (2 tubercules)	id.	Deux pieds avec les dernières feuilles vertes, d'autres sèches, sans enroulement (2).	250 350
H nº 1 (1 tubercule)	à Bagnères	Un pied sec (3).	180
H nº 2 (r tubercule)	id.	Un pied à feuilles plates, sans enroulement; une feuille mosaïque; deux tiges bien vertes (3).	250

#### Station de Bagnères-de-Bigorre (560m).

Observation faite le 24 septembre 1935. Plantation des tubercules le 30 avril; arrachage le 16 octobre.

Tubercules.	Récolte de 1934 fut faite :	Symptômes pathologiques.	Rende- ment au pied.
F nº 1 (3 tubercules)	au Peyras	Trois pieds en végétation sans enroulement; feuilles crispées par frisolée.	200 200 100
F nº 3 (r tubercule)	id.	Un pied sans enroulement; végétation rabougrie, entre- nœuds courts, mosaïque.	200
H'nº 1 (1 tubercule)	à Bagnères	Un pied avec enroulement.	150
H nº 2 (2 tubercules).	id.	Un pied sec. Un deuxième pied avec un peu d'enroulement sur la jeune tige (*).	60 400

<sup>(1)</sup> Le 18 août M. Dufrenoy a inspecté ce pied et l'a signalé comme sain (?)

<sup>(2)</sup> Le 18 août, les deux pieds étaient vigoureux sans enroulement, mais avec le virus aucuba mosaïque.

<sup>(3)</sup> Le 18 août, ces pieds sans enroulement présentaient aucuba mosaïque et frisolée (deux virus différents de celui de l'enroulement).

<sup>(\*)</sup> On voit que, le plus souvent, les plantes non enroulées ont un rendement plus élevé. Il y a cependant une exception: H nº 2 de Bagnères (400°) pour le pied dont les jeunes tiges sont un peu enroulées. Ce pied énigmatique devra être suivi attentivement en 1936.

Tant que Belle de Juillet est atteinte d'enroulement, les symptômes des autres virus de dégénérescence (mosaïque, frisolée, aucuba mosaïque) n'apparaissent pas. Le virus de la mosaïque, celui de la frisolée ou celui de l'aucuba mosaïque doivent déplacer et éliminer le virus de l'enroulement.

On sait qu'une pareille élimination par la mosaïque se produit de temps à autre, mais rarement, en Allemagne et dans le Luxembourg. Certainement ces pieds mosaïqués n'ont jamais donné des pieds sains (pas plus que les pieds enroulés).

Il est à remarquer que le pied F. nº 1 de la station de Peyras (en 1935) ne présente ni enroulement ni mosaïque, il est sain. Personne depuis 1880 (époque de la création de Belle de Juillet, c'est-à-dire depuis 55 ans) n'a rencontré un pied semblable.

RÉSULTATS. — 1º Il découle de ce qui précède que le climat de 1400<sup>m</sup> s'exerçant pendant une première année (en 1934) sur des pieds issus de tubercules venant de la plaine (où la plante était enroulée depuis toujours) sont restés enroulés. Maintenus une seconde année à 1400<sup>m</sup> (en 1935), l'enroulement a disparu sans apparition de mosaïque (F. nº 1 et F. nº 3 en tout trois pieds) et sans sélection par la seule action de l'altitude.

2º L'enroulement disparaît également dans les deux cas différents suivants:

a, première culture à 560<sup>m</sup> (en 1934), deuxième culture à 1400<sup>m</sup> (en 1935).

b, première culture à 1400<sup>m</sup> (en 1934), deuxième culture à 560<sup>m</sup> (en 1935).

Mais dans ces cas les virus de mosaïque, frisolée peuvent apparaître. 3° L'enroulement persiste quand on cultive deux années de suite à 560° et alors il n'y a ni mosaïque ni un autre virus (enroulement en 1934 et 1935).

La disparition des symptômes de l'enroulement indique-t-elle que le virus n'existe plus? On ne pourra l'affirmer avec certitude que par une nouvelle culture d'épreuve. Mais cette hypothèse est rendue probable puisque la productivité a remonté.

Si l'altitude (de 1400<sup>m</sup>) fait disparaître l'enroulement, on comprend que M. R.-G. Newton ait constaté, dès 1923, que les hautes latitudes de la Colombie britannique agissent de même sur la mosaïque : en quatre années, sans sélection, une variété mosaïquée à 100 pour 100 a été purifiée par lui. Personne n'a d'ailleurs compris la grande importance de cette expérience que tout le monde a paru ignorer.

Les résultats de M. Newton amènent à penser que la variété Belle de Juillet toujours enroulée et existant partout en France, en Allemagne et en Europe est contaminée aussi à 100 pour 100 et c'est l'explication de l'impossibilité de la purifier.

Il y a lieu de croire que les faits qui viennent d'être exposés ont une portée générale. Les hautes altitudes ou latitudes doivent donc être recommandées pour assainir les variétés toujours enroulées ou toujours mosaïquées.

Ils permettent d'expliquer pourquoi la productivité de la Pomme de

terre est bien plus grande au Canada qu'aux États-Unis (influence des hautes latitudes). Si, pour la délivrance des certificats phytopathogiques de non-dégénérescences, les inspecteurs sont beaucoup plus sévères dans le premier pays que dans le second, la raison découle des observations faites sur Belle de Juillet.

D'autre part, on comprend de la même manière l'absence des maladies à virus dans les cultures montagnardes faites depuis plus de 100 ans par les indigènes du Maroc. C'est M. Miège (') qui a établi ce point à la suite d'une longue enquête entreprise sur sa demande et la mienne par les commandants de cercle et les officiers de renseignements.

En terminant je ferai trois remarques.

1º Nombre des variétés malades à 100 pour 100. — On savait bien que Belle de Juillet était très fréquemment enroulée, mais personne n'a dit qu'elle l'était à 100 pour 100. La question étudiée dans cette Note est donc nouvelle pour les cas d'enroulement. De 1920 à 1923 M. Newton, puis en 1927-1928 M. Woowilliams ont étudié les variétés canadiennes mosaïquées à 100 pour 100. Il y a certainement beaucoup d'autres variétés ainsi malades, mais personne ne le soupçonne, parce que cette question n'a jamais été étudiée jusqu'ici.

2º Comment naissent-t-elles ? C'est en 1880 que W. Paulsen a obtenu Belle de Juillet, mais il n'a pas dit qu'elle était malade à 100 pour 100, il ne l'a pas su certainement. On a dit que cet obtenteur avait obtenu beaucoup de variétés également très enroulées. Il est probable, que les champs d'expérimentation où ses nouveautés prenaient naissance étaient des lieux bas où pullulaient les pucerons qui devaient contaminer sans qu'il le sache tous les pieds de ses variétés nouvelles.

3º Virulence des variétés dégénérées à 100 pour 100. — On évalue souvent la virulence avec ce dernier caractère. Cette confusion est inadmissible. Si le virus inoculé à une nouveauté est prélevée sur une variété ancienne à virulence faible, la variété nouvellement apparue pourra, bien qu'ayant ses pieds tous et toujours malades, ne renfermer qu'un virus faible. On ne doit donc pas confondre le pourcentage des pieds malades avec la virulence, comme on le fait très souvent. C'est le rendement au pied qui est caractéristique de cette dernière et renseigne seul sur l'intensité de la maladie.

Conclusion. — Non seulement l'altitude de 1400<sup>m</sup> ou les hautes latitudes diminuent la virulence des dégénérescences, mais elles peuvent les faire disparaître en deux années l'enroulement et en quatre années la mosaïque; ce sont d'ailleurs les maladies à virus les plus répandues de beaucoup en France.

<sup>(1)</sup> E. MIRGE, Rev. de Bot. appl., 15, 1935, no 169, p. 673 à 681 (une carte). Voir aussi Costantin, C. R. Acad. Agric., 21, 1935, p. 932.

M. CHARLES MAURAIN fait hommage à l'Académie de son Ouvrage Magnétisme terrestre (1), où il s'est efforcé de présenter succinctement l'évolution des recherches et le développement des connaissances relatives au magnétisme terrestre.

## M. JULIEN COSTANTIN fait hommage à l'Académie :

1° D'une publication de lui qui vient de paraître dans La Nature (n° 2965, 15 novembre, p. 433 à 440 avec 14 photogravures), intitulée Les prodigieuses créations de l'art horticole: les hybrides des Orchidées tropicales.

Le premier hybride élevé de graines (sur le Sophagnum de la plante mère) a été obtenu en 1856. Le premier Cypripedium hybride a fleuri en 1869; en 1912, il y en avait 650 nouveaux et aujourd'hui 1500. Dans 50 ans, on comptera certainement, pour toute la famille des Orchidées, 50 000 hybrides obtenus par l'habileté des horticulteurs. C'est un bouleversement de la Nature qui mérite de fixer l'attention de tous ceux qui pensent.

Les cultures asymbiotiques (sans Champignons) ont suscité des détracteurs à Noël Bernard; mais c'est lui qui a su les réaliser le premier, et cela n'a pas ébranlé sa croyance à la symbiose.

A l'heure actuelle, les plus habiles praticiens préconisent pour l'élevage des hybrides : d'abord une culture asymbiotique, puis une culture symbiotique.

Cette technique scientifique a été simplifiée et rendue pratique : elle donne des résultats merveilleux. Elle a été exposée avec précision et clarté dans le 11º fascicule (que j'offre à l'Académie) de mon Atlas des Orchidées (qu'on peut obtemir séparément) : cet Atlas renferme 30 planches en couleurs représentant plus de 1000 espèces.

2° Du Volume I de son Ouvrage Les Orchidées cultivées, leur description dont le troisième fascicule vient de paraître.

M. Leon Guillet fait hommage à l'Académie du Bulletin de la session de 1935 de l'Association Technique Maritime et Aéronautique.

Ce Bulletin reproduit le texte et la discussion de vingt-huit communications, dont certaines très importantes, sur la fatigue des métaux, les moteurs d'aviation à huiles lourdes, la corrosion des aciers, la stabilisation des navires, etc.

<sup>(1)</sup> Actualités scientifiques et industrielles, Paris, 1935, 63 pages.

#### NOMINATIONS.

MM. ÉMILE BOREL et CHARLES ACHARD sont élus membres du Conseil supérieur de Statistique, réorganisé par décret du 30 octobre 1935.

M. Louis Blaringhem est désigné pour représenter l'Académie à la séance que tiendra, le 6 décembre 1935, au Muséum d'Histoire naturelle, la Société de Pathologie Végétale et d'Entomologie Agricole de France pour célébrer la mémoire du Professeur Millardet et le Cinquantenaire de la Bouillie bordelaise, que ce savant a inventée en 1885.

## ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Anatomie et Zoologie en remplacement de M. Louis Joubin, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 60,

M. Charles Pérez	obtient	28 suffrages
M. Raoul Anthony	``````````````````````````````````````	20 5
	»	
M. Étienne Rabaud	))	3 "
M. Émile Roubaud	·	2 »

Il y a 2 bulletins blancs.

Au second tour de scrutin, le nombre de votants étant 59,

M.	Charles Pérez	obtient	39 suffrages
Μ.	Raoul Anthony	»	20 ))

M. Cuarles Pèrez, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

#### CORRESPONDANCE.

TOPOLOGIE. — Contribution à la théorie de la dimension. Note de M. Karol Borsuk, présentée par M. Émile Borel.

Un des problèmes principaux de la théorie de la dimension de P. Alexandroff (†) se laisse formuler de la manière suivante:

Caractériser par des notions de la topologie générale une classe d'espaces pour lesquels toutes les dimensions modulaires coincident avec la dimension au sens de Menger-Urysohn et qui serait assez vaste pour enfermer tous les polyèdres.

La propriété ( $\Delta$ ) que j'introduis dans cette Note caractérise parmi les espaces compacts une classe satisfaisant à ces conditions.

Definition. — L'espace métrique  $\mathcal{M}$  jouit au point  $p \in \mathcal{M}$  de la propriété  $(\delta)$ , lorsque tout entourage  $\mathcal{M}$  de p contient un entourage  $\mathcal{M}_0$  de p tel que chaque ensemble compact  $A \subset \mathcal{M}_0$  se laisse contracter  $(^2)$  dans un sous-ensemble de dimension  $\leq \dim A + \nu$  de  $\mathcal{M}$ . L'espace métrique jouit de la propriété  $(\Delta)$ , lorsqu'il jouit de la propriété  $(\delta)$  en chacun de ses points.

Tout espace jouissant de la propriété  $(\Delta)$  est, bien entendu, localement contractile  $(^2)$ , mais non réciproquement. Ainsi par exemple  $\mathfrak{A}(2;3)$  que je viens de construire récemment  $(^3)$  est localement contractile, sans jouir de la propriété  $(\Delta)$ .

Théorème I. — Tous les polyèdres jouissent de la propriété (Δ).

Chaque point d'un polyèdre P admettant des entourages polyédriques et contractiles en soi aussi petits que l'on veut, il n'y a qu'à démontrer que chaque sous-ensemble fermé A d'un polyèdre P contractile en soi se laisse contracter dans un ensemble E ⊂ P tel que dim E ≤ dim A + 1. Or, on démontre sans peine cette dernière proposition en appliquant à l'espace des fonctions continues transformant le « cône ayant pour base l'ensemble A » en sous-ensembles de P et se réduisant à l'identité sur A, le

<sup>(1)</sup> Voir P. Alexandroff, Math. Ann., 106, 1932, p. 161-238. Cf. aussi Journal de Mathématiques pures et appliquées, 11, 1932, p. 283-298. Je me sers dans la suite de la terminologie de cette dernière Note.

<sup>(2)</sup> Au sens de ma Note des Comptes rendus, 194, 1932, p. 952.

<sup>(3)</sup> Fund. Math., 24, 1935, p. 255.

théorème bien connu de R. Baire sur les ensembles de la première catégorie.

THEORÈME II. — A étant un espace compact et  $\mathfrak{M}$  un espace compact jouissant de la propriété  $(\Delta)$ , les fonctions continues transformant A en sousensembles de dimensions  $\leq \dim A$  constituent un ensemble dense dans l'espace  $\mathfrak{M}^{\Delta}$  des transformations continues de A en sous-ensembles quelconques de  $\mathfrak{M}$ .

En s'appuyant sur le Überführungsatz de P. Alexandroff, on réduit la démonstration de ce théorème au cas où A est un polyèdre. Dans ce cas particulier la démonstration se laisse obtenir par induction (par rapport à la dimension de A).

Théorème III. — Pour tous les espaces  $\mathfrak{N}$  de dimension finie, compacts et jouissant de la propriété  $(\Delta)$ , toutes les dimensions modulaires coïncident avec la dimension au sens de Menger-Urysohn.

Posons  $n = \dim \mathcal{M}$  et admettons que  $\mathcal{M}$  est situé dans un espace euclidien  $\mathcal{R}$ .  $\mathcal{M}$  étant localement contractile, il existe (4) une fonction  $\tau(x)$ rétractant un certain entourage U de M en M. En s'appuyant sur le théorème (2) d'après lequel la dimension au sens de Menger-Urysohn coïncide avec la dimension à module variable, on constate qu'il existe dans Il un complexe géométrique (3) n-dimensionnel Q contenant un complexe algébrique (modulaire) à n dimensions x tel que le vrai cycle (2) (modulaire) de  $\mathfrak{M}$  à n-1 dimensions, en lequel  $\tau(x)$  transforme la suite des décompositions barycentriques du cycle-frontière i de z est essentiel (2). Or, on peut admettre (par raison du théorème II) que  $\tau(x)$  transforme le polyèdre-somme de tous les simplexes de dimension < n de Q en un sousensemble de dimension < n de  $\mathfrak{M}$ . Il en résulte sans peine qu'il existe un simplexe (orienté) o de Q à n dimensions tel que le vrai cycle (n-1)-dimensionnel  $\Gamma$  de  $\mathfrak{M}$  en lequel  $\tau(x)$  transforme la suite des décompositions barycentriques du cycle-frontière \(\bar{\sigma}\) de \(\sigma\) est essentiel.  $\Gamma$  constituant un vrai cycle module O et étant homologue à zéro dans  $\mathfrak{M}$ , on conclut que la dimension module O de  $\mathfrak{M}$  est  $\geq n$ . La démonstration que les autres dimensions modulaires sont  $\geq n$  est un peu plus compliquée.

<sup>(1)</sup> Voir K. Borsuk, Fund. Math., 19, 1932, p. 240.

<sup>(2)</sup> P. ALEXANDROFF, loc. cit.

<sup>(\*)</sup> C'est-à-dire Q est un polyèdre décomposé en simplexes. On dit qu'un complexe algébrique γ est contenu dans Q, lorsque la réalisation géométrique de chacun des simplexes de γ est un simplexe de Q.

GÉOMÉTRIE. — Système bimétrique dual. Note de M. P. RACHEVSKY, présentée par M. Élie Cartan.

Il est supposé que le lecteur connaît ma Note précédente (1). En citant les formules de cette Note, nous ferons suivre leur numéro du signe 1.

1. Système dual. — Notre but essentiel est d'étudier un système dual. Nous entendons sous ce mot un cas particulier très remarquable du système bimétrique, celui notamment où  $P_1 = P_2 = Q_4 = Q_2 = 0$ ; les équations de structure  $(7)_1$  prennent alors la forme semblable à  $(2)_4$ ,

(1) 
$$\omega' = \begin{bmatrix} \omega \omega \\ + 2 \end{bmatrix}$$
,  $\omega' = K_2(x, y, z) \begin{bmatrix} \omega \omega \\ 2 \end{bmatrix}$ ,  $\omega' = -K_1(x, y, z) \begin{bmatrix} \omega \omega \\ + 0 \end{bmatrix}$ .

En ce cas:

1° Les lignes géodésiques de la métrique (3), sont les lignes nulles de la métrique (4), (et inversement);

2° La mesure des angles  $d\theta_2$  dans la métrique (4)<sub>4</sub> est conforme à celle des longueurs  $ds_1$  dans la métrique (3)<sub>4</sub> (et inversement).

Voici ce que nous entendons par là : en passant à un système spécial de coordonnées où la mesure des longueurs ds, prend la forme de Finsler

$$(2) ds_1 = \mathcal{L}_1(x, y, y') dx_1$$

on obtient en même temps, pour mesurer les angles  $d\theta_2$ , la forme

(3) 
$$d\theta_2 = \varphi_1(x, y) \mathcal{L}_1(x, y, y') dx;$$

c'est-à-dire  $ds_1$  et  $d\theta_2$  deviennent simultanément des formes de Finsler différant l'une de l'autre par un multiplicateur  $\varphi_1(x, y)$  qui ne dépend que du point. En même temps  $\varphi_1 = \sqrt{3\mathcal{K}_1}$ .

Cette propriété est nécessaire et suffisante pour que le système bimétrique soit dual.

2. Théorème des sinus. — Nous appellerons triangle une figure formée par trois segments  $S_1^{(1)}$ ,  $S_2^{(2)}$ ,  $S_4^{(3)}$  de lignes nulles de la métrique (4), et par trois segments  $S_2^{(1)}$ ,  $S_2^{(2)}$ ,  $S_2^{(3)}$  de lignes nulles de la métrique (3), donnée dans l'ordre cyclique

$$S_4^{(1)}, \quad S_2^{(3)}, \quad S_4^{(2)}, \quad S_2^{(4)}, \quad S_4^{(3)}, \quad S_2^{(2)}, \quad$$

l'élément final (x, y, z) du segment précédent coïncidant toujours avec

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 21, 1935, p. 201.

l'élément initial du suivant. Nous désignerons aussi par  $S_4^{(i)}$  les longueurs des segments  $S_4^{(i)}$  calculées d'après la métrique  $(3)_1$  et par  $S_2^{(i)}$  celles des segments  $S_2^{(i)}$  calculées d'après la métrique  $(4)_1$ .

Alors, pour le cas où  $S_1^{(i)}$ ,  $S_2^{(i)}$  (i=1, 2, 3) sont infiniment petits, on aura les relations

(4) 
$$S_{ij}^{(j)} = S_{ij}^{(j)} S_{ij}^{(j)} + \varepsilon^{ij}$$
  $(i, j = 1, 2, 3),$ 

où  $\varepsilon^{ij}$  sont des infiniment petits du quatrième ordre. En les négligeant, on trouve les proportions

(5) 
$$S_1^{(4)} : S_2^{(4)} = S_4^{(2)} : S_2^{(2)} = S_4^{(3)} : S_2^{(3)}$$

3. Mesure des aires. — Considérons un domaine G, limité par un contour  $\Gamma$ , dans une multiplicité à deux dimensions de lignes nulles de la métrique  $(3)_4$ . Fixons, sur chacune de ces lignes, un élément (x, y, z) arbitraire. Nous obtiendrons un domaine à deux dimensions  $\overline{G}$ , limité par un contour  $\overline{\Gamma}$ , dans la multiplicité x, y, z. Formons l'intégrale étendue à ce domaine

(6) 
$$S_i = \iint_{\overline{G}} \left[ \underset{0}{\omega} \underset{1}{\omega} \right].$$

La valeur de  $S_+$  ne dépend que du domaine G et non pas du choix de (x, y, z) sur les lignes nulles. Nous appellerons  $S_+$  l'aire du domaine G dans la multiciplicité des lignes nulles de la métrique  $(3)_+$ .

4. Théorème de Gauss-Bonnet. — Formons l'intégrale étendue au contour  $\overline{\Gamma}$  de la forme linéaire  $\omega$ ; pour cette intégrale, on a l'égalité

(7) 
$$\oint_{\overline{\Gamma}} \omega = \iint_{\overline{G}} K_{i} \left[ \underset{0}{\omega} \underset{1}{\omega} \right].$$

Le premier membre de cette égalité ne dépend que du contour  $\Gamma$  et coıncide avec sa longueur d'après la métrique  $(4)_4$ . Quant à l'intégrale du second membre, on peut la rapporter immédiatement au domaine G des lignes nulles, car  $\begin{bmatrix} \omega & \omega \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$  est un élément de l'aire  $dS_1$  dans ce domaine, et  $K_1$  une fonction d'une ligne nulle. On obtient

(8) 
$$\Phi_{\Gamma} ds_2 = \int \int_{G} K_1 dS_1.$$

Il est bien entendu que dans la multiplicité des lignes nulles de la métrique (4), un théorème parfaitement dual a lieu.

5. La géométrie intérieure d'une surface arbitraire peut être considérée C. R., 1935, 2° Semestre. (T. 201, N° 23.)

comme un cas particulier du système dual (1), que nous obtenons en posant  $K_2 = 1$ . En ce cas,  $ds_1$  est identique à la forme fondamentale de Gauss pour les longueurs sur une surface; les angles, sur cette surface, sont aussi mesurés par  $ds_2$  de la façon habituelle; quant à la quantité  $K_1$ , elle coı̈ncide avec la courbure gaussienne. Toutes les autres notions que nous introduisons coı̈ncident avec les notions habituelles.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Couples stratifiables attachés aux surfaces dont les asymptotiques appartiennent à des complexes linéaires. Note de M. Serge Finikoff.

- 1. Soit  $M_1M_2M_3M_3$  un quadrilatère gauche mobile dépendant des deux paramètres u,v, dont les côtés touchent les surfaces décrites par les sommets. Si les deux couples de côtés opposés  $M_1M_2$ ,  $M_3M_3$  et  $M_1M_3$ ,  $M_2M_3$  engendrent deux couples de congruences stratifiables conjugués, on sait que les diagonales  $M_1M_3$ ,  $M_2M_3$  engendrent un couple de même nature. M. Pantazzi a signalé une solution particulière (1), où les surfaces (Mi) ont toutes leurs asymptotiques appartenant chacune à un complexe linéaire; M. Buchin Su (2) a aussi étudié ces surfaces, que nous désignerons par la lettre S.
- 2. Les diagonales M<sub>4</sub>M<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>M<sub>3</sub> sont les directrices de Wilczinski de chaque surface (M<sub>1</sub>); les surfaces qui stratisient les couples (M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>M<sub>4</sub>) (M<sub>1</sub>M<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>M<sub>4</sub>) sont S également et leurs directrices de Wilczinski coincident avec les rayons des congruences qu'elles stratisient. Voici une propriété, signalée par M. Pantazzi, qui est caractéristique des congruences (M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>) qui entrent en jeu : elles réalisent par leurs intersections avec une quadrique Q une transformation simultanément de Ribaucour et de Kænigs-Moutard. Cette quadrique fait partie de toutes les familles de surfaces Σ qui stratisient un couple de congruences de la configuration.
- 3. Or, si u, v sont les paramètres des asymptotiques qui se correspondent sur toutes les surfaces  $(M_i)$  et  $\Sigma$ , la configuration est déterminée par le système (V fonction de u, V de v, et V constante arbitraire):

$$\begin{cases} M_{4u} = UM_2 + M_3, & M_{4v} = VM_2 - M_3, \\ M_{2u} = UM_1 + M_4, & M_{2v} = VM_4 + M_4, \\ M_{3u} = RM_4 - UM_4, & M_{3v} = -RM_4 + VM_4, \\ M_{3u} = RM_2 - UM_3, & M_{4v} = -RM_2 + VM_3. \end{cases}$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1668.

<sup>(2)</sup> Тоноки, Math. Journal, 40, 1935, р. 408-433; 41, 1935, р. 1-203.

En coordonnées locales, relatives au tétraèdre M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>M<sub>3</sub>M, le quadrique Q a pour équation

$$x_4^2 - x_2^2 - \mathbf{R}x_3^2 + \mathbf{R}x_4^2 = 0.$$

Or deux tangentes menées par exemple du point  $M_1$  à la conique  $x_1^2 = x_2^2 + Rx_3^2$  la touchent en des points situés sur l'arête  $M_2M_3$ ; la correspondance établie entre  $(M_1)$  et (Q) conserve les asymptotiques; les congruences engendrées par ces deux tangentes sont donc N et réalisent les deux transformations asymptotiques de la surface S en quadrique, signalées par M. Fubini dans son Traité de Géométrie projective différentielle (édition italienne, t. I, p. 275). M. Buchin Su a montré d'autre part (loc. cit.) que cette quadrique enveloppe les quadriques de Lie de S et touche chaque quadrique en 4 points.

'i. Donc chaque quadrique de Lie attachée aux points des 4 nappes focales  $(M_i)$  touche une quadrique fixe Q. Or, si l'on joint les foyers des diagonales  $M_1M_2$ ,  $M_2M_3$ , on obtient une configuration de même nature. D'autre part  $(N_1) = (M_1 + \lambda M_2)$  et  $(N_2) = (M_3 + \mu M_4)$  étant deux surfaces  $\Sigma$  du couple  $(M_1M_2, M_3M_4)$  les surfaces  $(N_3) = (\mu M_3 + M_4)$ ,  $N_4 = (\lambda M_1 + M_2)$  sont aussi deux surfaces  $\Sigma$  et le tétraèdre de sommets  $N_i$  décrit une nouvelle configuration de la même espèce. Toutes les surfaces obtenues par ces deux procédés ont pour enveloppe de leurs quadriques de Lie la même quadrique Q, qui porte également toutes les droites de Demoulin de ces surfaces.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les droites  $\bar{J}$  et les points singuliers des fonctions représentées par les séries de Dirichlet. Note de M. Szolbm Mandelbrojt, présentée par M. Jacques Hadamard.

On sait que l'analogie entre la distribution des droites J et celle des points singuliers subsiste lorsqu'on considère les séries de Dirichlet. Il faut alors substituer aux droites J les droites  $\bar{J}$ ; f(s), représentée par une série de Dirichlet, admet la droite  $t=t_0$  ( $s=\sigma+it$ ) comme droite  $\bar{J}$ , si dans toute bande  $t_1 < t < t_2$  contenant la droite  $t=t_0$ , cette fonction prend une infinité de fois toutes les valeurs, sauf au plus une. Une droite  $\bar{J}$  de  $f_1(s) = \sum a_n e^{-ns}$  devient, après la transformation  $z=e^{-s}$ , une droite J pour  $F(z) = \sum a_n z^n$ .

Notre théorème I contient implicitement des résultats concernant

les uns les droites  $\bar{J}$  et les autres les points singuliers. Ce théorème, d'ailleurs implicitement contenu dans notre travail en collaboration avec M. Gergen (') prouve que les deux classes de théorèmes constituent deux formes différentes d'un seul phénomène.

1. Théorème fondamental. — Soit f(s) une fonction définie par la série  $\sum d_n e^{-\lambda_n s}$ , vérifiant la condition

(1) 
$$\overline{\lim} \frac{\lambda_n}{n} \ge G > 0$$

Si f(s) est holomorphe (2) dans le cercle  $C(s_1, \varepsilon)$  de centre  $s_1$  et de rayon  $A(G, \varepsilon) = \pi(1+\varepsilon)/G(\varepsilon > 0, s_1 = \sigma_1 + it_1)$  et vérifie dans ce cercle l'inégalité |f(s)| < M, l'inégalité suivante a lieu pour toutes les valeurs  $j(j=1, 2, \ldots)$ :

(2) 
$$\lambda_j \sigma_i > \log |d_j| + l_j - \log(K_{\varepsilon} M),$$

K<sub>z</sub> est une constante positive indépendante de j, de σ<sub>1</sub> et de M, et

$$l_j = \log \left| \lambda_j \prod_n' \left( 1 - \frac{\lambda_j^2}{\lambda_n^2} \right) \right| \quad (n \neq j).$$

Par conséquent si f(s) est holomorphe (sans être une constante) dans la bande  $|t-t_s| < K(G, \varepsilon)$ , on a, en posant

$$M_{\alpha} = \text{Max} | f_{\alpha}(s) | = \text{Max} | f(s-\alpha) |$$

lorsque s varie dans  $C(s_1, \varepsilon/2)$ ,  $\lim M_{\alpha} = \infty (\alpha \to \infty)$ .

Deux cas sont donc seulement possibles : 1° la famille  $f_{\alpha}(s)$  n'est pas normale dans (2); 2° on a  $\lim |f_{\alpha}(s)|(\alpha \to \infty)$  uniformément dans  $C(s_1, \varepsilon/2)$ . On a, en définitive, le théorème suivant :

II. Si (1) a lieu, f(s) possède dans toute bande horizontale de largeur  $2\pi/G$ : 1° ou bien un point singulier; ou une droite  $\bar{J}$ ; 3° ou alors, lorsque  $\sigma \to -\infty$ , on a uniformément dans la bande  $\lim |f(s)| = \infty$ .

f(s) étant une fonction entière, posons

$$\begin{split} \mathbf{M}_{f}(\sigma;\,t_{0},\,t_{0}') = & \overline{\text{borne}} \, |\, f(\sigma + it) \, | \quad (\sigma \text{ fixe, } t_{0} < t < t_{0}'), \\ \mathbf{M}_{f}(\sigma) = & \mathbf{M}_{f}(\sigma;\, -\infty,\, \infty). \end{split}$$

(1) MANDELBROJT et GERGEN, Amer. Journ. of Math., 53, 1931, p. 1.

<sup>(2)</sup> On n'envisage que le prolongement de la somme  $\sum d_n e^{-\lambda_{ns}}$  (prise pour  $\sigma$  grand suivant les droites horizontales).

La quantité  $\rho = \overline{\lim_{\sigma = -\infty}} \log \log M_f(\sigma) / - \sigma$  est appelée l'ordre (R) (de M. Ritt) de f(s). La quantité  $\rho_T = \overline{\lim_{\sigma = -\infty}} \log \log M_f(\sigma; t_o, t_o) / - \sigma$  sera appelée l'ordre (R) dans la bande  $T(t_o < t < t_o)$ . Si  $\overline{\lim_{\sigma = -\infty}} \lambda_n / \log n > 0$ , on a, d'après M. Ritt,  $\overline{\lim_{\sigma = -\infty}} \log |d_n| / \lambda_n \log \lambda_n = -1/\rho$ .

En posant, dans le théorème I,  $1^{\circ} j = n_i \ (i = 1, 2, ...)$ , où les  $n_i$  sont tels que  $\log |d_{n_i}| > -(1+\delta)\lambda_{n_i} \log \lambda_{n_i} / \beta(\delta > 0)$ :

$$s_i = -\frac{(1+2\delta)\log\lambda_{n_i}}{\rho} + it_i,$$

on voit que:

III. Si  $\underline{\lim} \lambda_n / n \ge G$  et si  $\underline{\lim} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0$ , l'ordre (R) de f(s) dans chaque bande de largeur  $2 A(\overline{G}, \varepsilon)$  est égal à l'ordre (R) de f(s) dans le plan [car alors  $\ell_n > C\lambda_n (n = 1, 2, ...)$ ].

En employant un théorème de M. Valiron, on tire du théorème III la conclusion suivante :

IV. Si les conditions de III sont vérifiées et si  $\sum d_n e^{-t_n}$  converge partout, f(s) possède une droite  $\bar{J}$  dans chaque, bande horizontale de largeur  $2\pi/\alpha$ , où  $\alpha = \min(2\rho, \mathbf{G})$ .

Les conditions (1) et (3)  $\lim_{h \to 0} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0$  entraînent d'après M. VI. Bernstein l'inégalité  $\lim_{h \to 0} l_j/\lambda_j \ge B = B(G, h) = -3 \log(e^6 h^{-1} G)/G$ .

(1), (2) et (3) entraînent par conséquent l'inégalité  $\sigma_i \ge \sigma_A + B$  (où  $\sigma_A = 1$ 'abscisse de convergence de la série; dans nos conditions  $\sigma_A = \overline{\lim} \log |d_j|/\lambda_j$ ); d'où le théorème de M. Ostrowski:

V. Si (1) et (3) ont lieu (avec h fixe), il existe une fonction  $\alpha(G) > 0$  telle que  $\alpha(G) \to \alpha(G \to \infty)$  et telle que f(s) admet, au moins une singularité dans tout cercle  $|s-s_i| \le \alpha(G)(s_i = \sigma_A + it_i, t_i)$  fixe arbitraire).

Le théorème de MM. Landau-Carlson généralisant aux séries de Dirichlet celui de M. Fabry en est un cas particulier.

Les théorèmes II, III, IV généralisent les théorèmes que nous avons établis en collaboration avec M. Gergen (on supposait, dans les théorèmes qui correspondent à III et IV,  $\lim(\lambda_{n+1}-\lambda_n) \ge G$ ).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la méthode de Tschebicheff pour l'évaluation approchée des intégrales. Note de M. R. O. Kuzmin, présentée par M. Jacques Hadamard.

La méthode de Tschebicheff est fondée sur l'égalité

$$\int_{-1}^{1} f(x) dx = \frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n} f(x_m),$$

qui est valable dans tous les cas où f(x) est un polynome de degré n au plus. Les nombres  $x_m$  sont les racines du polynome  $p_n(z)$  qui est égal à la somme des termes à exposants non négatifs dans le développement

$$(t) \qquad \phi(z) = e^{\frac{n}{2} \int_{-1}^{1} \log(z-t) dt} = z^{n} + A_{1} z^{n-1} + \ldots + A_{n} + \frac{A_{n+1}}{z} + \frac{A_{n+2}}{z^{2}} + \ldots,$$

valable pour |z| > 1. Il y a intérêt à étudier la distribution des nombres  $x_m$  dans le plan de la variable complexe:

A cet égard M. N. S. Bernstein a démontré (¹) que, pour chaque n suffisamment grand, tous les nombres  $x_m$  ne peuvent pas se trouver dans l'intervalle (-1, 1). Je démontre que, pour chaque h > 0 et pour  $n > n_0 = n_0(h)$ , les zéros du polynome  $p_n(z)$  ne s'éloignent pas plus que de la distance h du domaine borné par la courbe de la théorie du potentiel logarithmique

$$\int_{-1}^{1} \log|z-t| \, dt = 2\log 2 - 2.$$

La démonstration est fondée sur l'égalité suivante facile à démontrer

$$p_n(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=r} \frac{\varphi(z) dz}{z - x} \qquad (r > |x|).$$

En supposant que x n'appartient pas à l'intervalle (-1, 1) et appliquant le théorème de Cauchy, on trouve

(3) 
$$p_n(x) = \varphi(x) + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{e^{\frac{n}{2} \int_{-1}^1 \log|z-t| \, dt}}{z-x} \sin \frac{\pi n(z-z)}{z} \, dz.$$

<sup>(1)</sup> Bull. de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., 2, 1932, p. 1919-1927.

Supposons la distance entre le point x et l'intervalle (-1, 1) au moins égale à h. En s'appuyant sur l'inégalité évidente

$$\frac{n}{2} \int_{-1}^{1} \log|z - t| \, dt < n \log \frac{2}{e} - n(1 - |z|) \qquad (0 < |z| < 1),$$

on peut démontrer la formule

$$\left| \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{4} \frac{e^{\frac{n}{2} \int_{-1}^{1} \log|z-t| \, dt}}{z-x} \sin \frac{\pi n!}{2} (1-z) \, dz \right| < \frac{2 e^{n \log \frac{2}{e}}}{\pi n h}.$$

Supposons encore que le point x est extérieur à la courbe (2) et la distance entre x et cette courbe au moins égale à h. Alors on a

(5) 
$$|\varphi(x)| = e^{\frac{n}{2} \int_{-1}^{1} \log|z-t| dt} = e^{n \log \frac{2}{\sigma}} e^{n\lambda} \quad (\lambda > 0).$$

Pour n assez grand, la proposition signalée suit immédiatement des formules (3), (4) et (5).

GÉODÉSIE. — Sur l'intensité de la pesanteur en Algérie, dans le midi de la France et dans l'île de Majorque. Note de M. Jean Lagrula, présentée par M. Georges Perrier.

Les mesures du Tableau I ont été effectuées, durant l'année 1935, au moyen du pendule Holweck-Lejay n° 43.

Les 11 premières stations appartiennent au réseau serré entrepris aux environs d'Alger. On constate une forte anomalie positive sur les hauteurs de la Bouzaréa et le long de la côte, au pied de ce massif : c'est ainsi que, entre les phares de Cap-Caxine et de Cap-Matifou, les anomalies  $g_0'' - \gamma_0'$  diffèrent de 30 milligals. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les déviations de la verticale observées par les officiers du Service géographique de l'Armée.

Les 13 stations suivantes sont situées en Grande Kabylie. Cette région a été étudiée sur la demande de G. Bétier, directeur du Service de la Carte géologique de l'Algérie. La gravité y admet une distribution régulière, sauf à Bouéra, où l'on observe une forte diminution. Il conviendra de resserrer les stations autour de ce point.

Les 12 dernières mesures, en France et en Espagne, concernent une campagne d'étalonnage, entreprise pour déterminer les deux constantes du

	1096		ACADÉMIE DES SCIENCES.
80 - 70.	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +	++++	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
10 1 - 10 H	+++++	1 2 2 2 3 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	++    +++++++++++++++++++++++++++++++++
7.6.	979,899 979,900 979,897 979,895 979,893	979,883. 979,882 979,882 979,901 979,901	979, 894 979, 853 979, 863 979, 863 979, 847 979, 894 979, 892 979, 893 979, 893 979, 893 979, 893 979, 893 979, 893 979, 893 979, 893 980, 162 980, 163 980, 163 980
80 — ¥0.	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	+ + + + + + + 888	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
7 - 1 - 1 or	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +	+ + + + + + + 86	++ + + +++++++++++++++++++++++++++++++
ė	979,884 979,885 979,882 979,880 979,878	979,876 979,868 979,867 979,886 979,886	979, 879 979, 848 979, 848 979, 845 979, 843 979, 843 979, 877 979, 865 979, 865 979, 877 979, 877 979, 877 979, 877 979, 873 979, 873 979, 878 980, 440 980, 460 980, 460 980, 460
	979,989 979,990 979,990 979,968 979,963	979,954 979,954 979,932 979,967 979,997	979,935 979,855 979,817 979,817 979,804 979,876 979,975 979,905 980,001 980,438 980,448 980,438 980,438 980,438
	980,025 980,029 979,997 979,9% 979,9%	979,968 979,956 979,934 979,974 980,000	979,937 979,922 979,853 979,990 970,933 970,977 980,016 980,016 980,105 980,465 980,465 980,465 980,465 980,488 980,498
tio	979,918 979,919 979,977 979,926 979,93	979,906 979,928 979,928 979,953	979.931 979.724 979.738 979.738 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 979.609 980,225 980,443 980,446 980,446
Alti-	348 356 64 203 224 174	190 190 190 190 190	642 642 533 338 909 1079 1079 1060 1072 1060 1073
Longitudes est de Greenwich,	3. 2, 1, 0 3. 2, 9 3. 2, 9 3. 0, 2 5. 0, 2	3. 0,6 2.11.0 2.26,8 3.04,9 2.57,4	3.35,3 3.35,3 3.35,3 4.46,6 5.24,8 5.17,1 6.15,1 6.15,1 8.33,7 1.27,8 8.33,7 1.57,3 8.33,7 1.57,3 6.46,8
Latifudes.	36.47,8 36.48,0 36.46,1 36.44,5 36.44,5 36.44,3	36.36,5 36.35,5 36.35,5 36.48,6 36.48,7	36.44,0 36.22,5 36.22,5 36.22,5 36.41,3 36.41,3 36.41,9 36.41,9 36.41,9 36.41,0 43.36,7 43.36,7 43.36,7 43.36,7 43.36,7 43.36,7 43.18,0 43.40,9 43.40,9
Stations.	Bouzaréa,		Rouiba.  Bir-Rabalou  Bouira  Maillot  Selif  Kerrafa  Bougie  Yakouren  Tizi-Ouzou  Michelet  Tigzirt  Menerville  Palma  Soller  Barcelone  Castelnaudary  Narbonne  Agde  Montpellier  Arles  Marseille  Lyon.

Nota. — g est la valeur observée; g<sub>0</sub>, la pesanteur réduite avec le terme de Faye; g'', la pesanteur réduite avec les termes de Faye et de Bougner; γ<sub>0</sub>, la pesanteur calculée par la formule de Helmert 1901; γ', la pesanteur calculée par la formule de Cassinis 1930. La correction topographique n'a pas été effectuée.

La densité adoptée est 2,5 sauf à Lyon (2,3), Marseille (2,6) et Barcelone (2,6). Pour la station de base (Paris, Observatoire) la valeur de l'intensité de la pesanteur adoptée est 680,944.

pendule non plus sur la base Paris-Colonne Voirol, mais au moyen d'un ensemble de stations de référence. En conservant pour la constante K la valeur 198,1, précédemment adoptée, on obtient, par rapport à d'autres observateurs, les écarts du tableau II, exprimés en milligals.

Quant à la constante go, son évolution actuelle est linéaire, à la précision

du milligal.

Tableau II	•	
Stations.	Références.	Écarts.
Paris (Observatoire)	station de base	. О
Lyon (Observatoire)	Holweck	+3
Marseille (Observatoire):	Desforges	-3
Barcelone (Observatoire)	Sans Huelin	$\div 5$
Ber-Rechid, Maroc (Observatoire)	Capitaine Reignier	. —3

A Marseille, les deux valeurs trouvées à l'aller et au retour de Paris diffèrent de 0 milligal. A Alger elles diffèrent de 3 milligals. La moyenne des deux résultats est supérieure de 21 milligals à la valeur déduite de la station Desforges à la Colonne Voirol. Le même écart se retrouve à Médéa, à Philippeville et à Ouled-Rhamoun. Il faudra réajuster en conséquence les valeurs précédemment calculées. L'étalonnage actuel sera soumis à de nouveaux contrôles, mais il est d'ores et déjà solidement établi.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Interprétation du coefficient a de structure fine. Note (') de M. Santiago Antunez de Mayolo, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré (²) que le champ électromagnétique dans le vide s'explique par des forces centrales s'excerçant entre deux quantités d'électricité non corpusculaires, égales et de signes contraires, en équilibre dynamique se mouvant avec la vitesse de la lumière, qu'il y a dans ce champ trois grandeurs notables : la vitesse c de la lumière, le rayon  $\rho$  d'attraction des masses et les masses d accouplées; et que ces grandeurs se trouvent liées avec la charge électrique d0, mesurée en unités électrostatiques (d0, d0, d1, d2, d3, d3, d4, d5, d5, d5, d6, d6, d7, d8, d8, d9, d9,

$$Q = c\sqrt{M\rho}$$

<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1934.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1381.

qui conduit d'une part aux équations de Maxwell (4) et d'autre à la théorie des quantas avec  $h = 2\pi\rho \,\mathrm{M} c$  où  $2\pi\rho = \lambda$  est la longueur d'onde du photon de fréquence  $\nu$ .

Nous allons interpréter à présent, au moyen de (1), le coefficient  $\alpha = 2\pi e^2/hc$  de structure fine.

Élevons (1) au carré et ayant présent la valeur de h,

(2) 
$$Q^2 = \frac{2\pi\rho Mc}{2\pi} \times c = \frac{hc}{2\pi}.$$

Donc Q est constant quelles que soient les masses accouplées. En effet, comme  $c = \lambda \nu = 2\pi\rho\nu$ , l'égalité (2) donne comme énergie du champ électromagnétique :  $Q^2/\varphi = h\nu = Mc^2$  ce qui montre que, Q étant constant, la fréquence  $\nu$  et la masse M dépendent seulement de la variable  $\rho$ .

Cette constance de la charge Q du champ électromagnétique quelle que soit l'énergie du photon explique des choses assez surprenantes que voici.

La force d'attraction de deux charges Q et - Q, données par (1), est

(3) 
$$\mathbf{F} = -\frac{QQ}{\rho^2} = -c^2 \frac{\mathbf{M}}{\rho}.$$

La même force exprimée en fonction des masses M et - M est

$$\mathbf{F} = -\mathbf{K} \frac{\mathbf{M}\mathbf{M}}{\rho^2}.$$

De ces formules on tire  $K = Q^2/M^2$ , donc comme Q est constant, le coefficient K de notre loi (4) varie en raison inverse du carré de la masse M, tandis que dans la loi de la gravitation universelle la constante G est invariable et ne dépend des masses qui s'attirent.

Des formules (3) et (4), on déduit aussi

(5) 
$$k \frac{M}{\rho} = c^2,$$

qui n'est autre chose que la notable relation de Maxwell  $1/\epsilon \mu = c^2$ , puisque, comme nous avons montré avant, pour le vide,  $K = 1/\epsilon$  et  $\mu = \rho/M$ . Donc la vitesse de la lumière est constante quelles que soient les masses qui forment le photon, parce que dans la formule (5) du potentiel newtonien K varie en raison inverse de  $M/\rho$ .

<sup>(1)</sup> Santiago Antunez de Mayolo, Une même équation pour le champ électromagnétique et le champ gravitationnel, Lima, 1935.

Le coefficient a de structure fine est alors à cause de (2)

(6) 
$$\alpha = \frac{2\pi l^2}{hc} = \frac{l^2}{Q_2}.$$

C'est-à-dire que a est le quotient de deux charges universelles notables : l'une e différentiée propre de l'électron corpusulaire, et l'autre Q non différentiée de tournure mathématique, caractéristique du champ électromagnétique et liée au quantum h.

Si l'on divise le numérateur et le dénominateur de (6) par  $m_0 c^2$ , où  $m_0$  est la masse de l'électron, on retrouve les deux longueurs notables  $l = c_2/m_0 c^2$ , qu'apparaît dans la dynamique relativiste de l'électron, et

$$\rho_4 = \frac{Q^2}{m_0 c^2} = \frac{h}{2 \pi MC}$$

déduit de (i) pour la valeur particulière de la masse  $M = m_0$ , et alors  $\alpha = l/\rho_1$ .

On pourrait encore exprimer  $\alpha$  par le quotient k/K du coefficient k de la loi de Coulomb appliqué aux corpuscules électriques dans l'atome de Bohr, et K propre du champ électromagnétique pour  $M = m_0$ .

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Les fluctuations en densité au point critique.

Note de M. Jacques Yvon.

J'ai perfectionné le calcul des moyennes à propos du problème de l'équation d'état ('). J'entreprends maintenant d'appliquer les nouvelles méthodes à la théorie moléculaire de l'optique des fluides transparents. Les phénomènes de la réfraction et de la diffusion sans changement de longueur d'onde seront d'abord examinés. Depuis les travaux de Smoluchowski (2) on sait que les fluctuations en densité sont l'une des causes de la diffusion de la lumière et la cause essentielle de l'opalescence critique; l'étude de ces fluctuations me servira d'introduction. Je n'insisterai pas pour le moment sur le côté optique de la question; on se rappellera seulement que, d'après une relation due à Ornstein et Zernicke (3), c'est avant tout le carré moyen des fluctuations dans un volume grand

<sup>(1)</sup> J. Yvon, La théorie statistique des fluides et l'équation d'état, Paris,,1935.

<sup>(2)</sup> J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière, Paris, 1929.

<sup>(3)</sup> J. CABANNES, op. cit., p. 233.

devant les dimensions moléculaires qui est utile pour la théorie optique.

Nous considérons un ballon de volume V placé dans un thermostat à la température T. Ce ballon contient N molécules, numérotées de 1 à N, d'un fluide pur. Une fraction A du volume V contient un nombre variable  $n + \Delta n$  de molécules dont la valeur moyenne est n.  $\Delta n$  est la fluctuation du nombre des molécules contenues dans le volume A. On dit aussi bien qu'il y a fluctuation en densité. J'emploierai encore les notations suivantes :

R=constante des gaz parfaits;  $N_0$ = nombre d'Avogadro:

P=pression;  $\beta$ = coefficient de compressibilité isotherme; m= masse d'une molécule; g= accélération de la pesanteur;  $M_J$ = centre de la molécule numérotée J; F= fonction  $F(M_J)$  du point  $M_J$ ;  $d\omega_J$ = élément de volume contenant  $M_J$ ; z= abscisse verticale;  $\nu_J$ = densité en molécules par centimètre cube au point  $M_J$ ;  $\overline{\Delta n^2}$ = carré moyen des fluctuations en densité.

On suppose toujours, pour simplifier, le volume V beaucoup plus grand que le volume A.

La théorie initiale de Smoluchowski donnait, dans un gaz ou un liquide,

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{R}{N_0} TA \beta \nu^2.$$

Ce résultat est inacceptable au point critique; Smoluchowski n'a pas donné d'explication satisfaisante de cette difficulté. Les travaux ultérieurs d'Ornstein et Zernicke d'une part (¹), ceux très différents de Rocard (¹) d'autre part ne résolvent pas non plus la question puisque ces auteurs envisagent seulement les fluctuations dans de petits volumes.

Je crois que toute difficulté disparaît à condition de penser au rôle de la pesanteur. D'après d'anciennes expériences de Gouy ( $^3$ ), lorsqu'on chauffe très lentement un tube de Natterer rempli d'anhydride carbonique, le fluide ne devient pas homogène après que le ménisque a disparu; il subsiste une différence de densité appréciable entre les deux extrémités du tube : par leur poids les couches supérieures compriment les couches inférieures. Dans un tel fluide, le coefficient  $\beta$  n'a pas de valeur définie; la formule (1) perd toute signification.

<sup>(1)</sup> J. CABANNES, op. cit., p. 228 et le Mémoire ci-dessous.

<sup>(2)</sup> Y. ROCARD, Journal de Physique, 7º série, 4. 1933, p. 165.

<sup>(3)</sup> Gouv, Comptes rendus, 121, 1895, p. 201.

Calculons  $\overline{\Delta n^2}$  en tenant compte de la pesanteur. Nous utilisons la probabilité

$$v_{11} d\omega_1 d\omega_2$$

de trouver le centre d'une molécule quelconque dans l'élément de volume  $d\omega_1$  et en même temps le centre d'une autre molécule quelconque dans l'élément  $d\omega_2$ . La fonction  $\nu_{12}$  permet d'exprimer le carré moyen des fluctuations du nombre des molécules contenues dans le volume quel conque A par la formule

(2) 
$$\overline{\Delta^{n^2}} = -\int_{\mathbb{A}} \int_{(\mathbf{V}-\mathbf{A})} (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_1 d\omega_2,$$

v<sub>12</sub> se déduit alors d'un développement nouveau du coefficient canonique de probabilité.

Supposons pour simplifier que le volume A est un cylindre vertical; S est sa section; considérons V comme beaucoup plus grand que A; on trouve que

 $\overline{\Delta n^2} = \frac{\mathrm{RT}}{mg} \mathrm{SN}_0 (\nu_2 - \nu_1).$ 

Dans cette formule  $v_1$  et  $v_2$  sont respectivement les densités à la base et au sommet du cylindre. Ce résultat est satisfaisant parce que : 1° si le fluide s'éloigne de l'état critique on retrouve la formule (1); dans ce cas en effet le fluide devient peu compressible, v est quasi constant et on a, d'après l'hydrostatique,

$$P_2 - P_1 = mgv(z_2 - z_1)$$
 ou  $\frac{\partial P}{\partial v} = mgv dz$  ou  $\beta = \frac{1}{mgv^2} \frac{\partial v}{\partial z}$  (1);

2° le carré moyen des fluctuations reste fini dans tous les cas; 3° lorsqu'on groupe deux volumes voisins le carré moyen des fluctuations dans l'ensemble est la somme des carrés moyens relatifs à chacun d'eux pris séparément. Ces deux derniers points devaient absolument être acquis avant d'entreprendre une théorie de l'opalescence critique.

Les propriétés de l'état critique signalées par Gouy font prévoir que dans un fluide pur opalescent l'intensité de la diffusion dépend du niveau; les montages modernes n'ont malheureusement pas permis d'observations à ce sujet.

<sup>(1)</sup> Pour le voisinage de l'état critique, Rocard a indiqué l'équation qui remplace celle-ei (Journal de Physique, 7° série, 4, 1933, p. 533).

Ajoutons que l'effet de pesanteur doit être sensible également à propos de l'état critique de miscibilité complète d'un mélange de deux liquides; la preuve en sera donnée si l'on peut montrer l'effet de la centrifugation sur la température d'un tel état critique.

CHALEUR. — A propos d'un problème de convection; insuffisance de l'équation de la chaleur. Note de M. Pierre Vernotte, présentée par M. Cotton.

Soit un demi-plan limité par l'arête y'y, léché par un courant fluide indéfini dont la vitesse uniforme, u, est parallèle à l'axe Ox. Nous rapporterons l'état du fluide à Ox et à l'axe Oz perpendiculaire à xOy. Le demiplan sera une paroi isotherme de température fixe  $T_0$ , et le fluide l'abordera avec une température que nous prendrons pour zéro.

En négligeant, devant l'autre, le gradient-second relatif à la direction Ox, on ramène, comme on sait (en régime permanent), ce problème de convection très stylisé, à la discussion de l'équation  $A \partial^2 T/\partial z^2 = \partial T/\partial x$ , T étant la température en un point du fluide, et A la constante  $\lambda/c z u$ , où cz est la chaleur spécifique volumique, et  $\lambda$ , la conductibilité thermique.

Les conditions aux limites sont une température finie pour le fluide à l'infini, une température constante  $T_0$  pour le fluide au contact de la paroi chaude, et une température nulle, quel que soit z, dans la tranche y'yz, du fluide qui aborde la paroi.

En posant  $u=z/\sqrt{x}$ , on a T par l'expression, depuis longtemps classique,

$$T = \frac{2 T_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{2u}{\sqrt{\pi \Lambda}}}^{\infty} e^{-\tau^2} d\tau.$$

Observons toutefois que l'exactitude de cette formule implique la convention que l'on ait u = 0, pour tous les points de la paroi, même pour l'origine (z = 0, x = 0).

Le coefficient de convection se déduit du gradient

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial z} = -\frac{4\mathbf{T}_0}{\sqrt{\pi}\mathbf{A}} \frac{\mathbf{I}}{\sqrt{x}} e^{-\frac{z^2}{4\mathbf{A}x}},$$

qui devient à la paroi  $(\partial T/\partial z)_0 = -4T_0/\sqrt{\pi Ax}$ ; comme il est connu, cette valeur est infiniment grande près de l'arête, la quantité de chaleur enlevée à une portion finie de paroi restant cependant finie.

A cause de l'exponentielle, cette valeur, infiniment grande à la paroi, devient insiniment petite en un point du fluide aussi voisin de la paroi que l'on veut. Or on a

$$\frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial z^2} = \frac{2 \operatorname{T}_0 z}{\sqrt{\pi}} \left( \mathbf{A} x \right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{z^2}{4 \operatorname{A} x}}.$$

expression nulle à la paroi. Cet exemple curieux d'une dérivée seconde qui est nulle quand on s'attendait à la trouver infinie, tient aux propriétés spéciales de la fonction  $e^{-z^2 + i A \cdot r}$ . Il n'en rappelle pas moins aux physiciens que la variation d'une dérivée première peut ne pas être exprimée par une dérivée seconde, ce qui met en défaut, dans le cas qui nous occupe, la démonstration de l'équation de la chaleur.

La formule (1) est cependant valable. Mais nous allons montrer que, si l'on ne simplisse plus le problème, l'intégration de l'équation de la chaleur conduit à une conséquence physiquement inacceptable.

Si l'on ne néglige plus  $\partial^2 T/\partial x^2$ , on est conduit à chercher une solution de la forme

(2) 
$$T = f(u) + x^{-1} f_1(u) + x^{-2} f_2(u) + \ldots + x \varphi_1(u) + x^2 \varphi_2(u) + \ldots$$

Les conditions aux limites s'expriment par les relations  $f(o) = T_0$ ,  $f(\infty) = 0$ ,  $f_i(o) = 0$ ,  $\varphi_i(o) = 0$ ,  $(u^{2i}f_i)_\infty = 0$ ,  $(u^{-2i}\varphi_i)_\infty = 0$ , auxquelles s'ajoute le fait que T doit être fini à l'infini. Le problème est ainsi physiquement déterminé.

La série entière en x est égale, à une constante multiplicative arbitraire près, à  $u\sqrt{x}e^{x/\Lambda}\int_0^{2\sqrt{x}/\Lambda}e^{-\tau^2}d\tau$ ; comme elle croîtrait indéfiniment avec x, nous donnerons à la constante la valeur zéro.

La fonction f(u) est celle que représente la formule (1). Les fonctions  $f_i(u)$ , sur lesquelles nous ne pouvons insister, sont des polynomes de degré impair multipliés par  $e^{-u^2/4\lambda}$ , et commençant par un terme en u dont le coefficient reste arbitraire.

La fonction (2) n'est peut-être pas, parmi celles qui satisfont aux conditions aux limites, la solution la plus générale de l'équation de la chaleur, mais c'en est une, et cela suffit. On peut donc affirmer que l'équation de la chaleur donne, d'un problème physiquement bien défini, une solution non déterminée, ce qui est absurde. Il faut, par suite, admettre que le phénomène de propagation n'est pas entièrement fixé par l'équation de la chaleur. C'est ce que nous disions plus haut.

Et, en effet, il est très facile de lever l'indétermination, en exprimant un fait physique qui soit autre chose que les conditions aux limites et l'équation indéfinie : il faut porter son attention sur le flux de chaleur arraché à une portion finie de la paroi par le fluide. Ce flux est nécessairement fini, puisque les températures sont finies, ainsi que la chaleur spécifique volumique, la vitesse et la conductibilité. Or c'est justement en écrivant que le flux est fini, que l'on fait disparaître les termes indéterminés. (Disons en passant qu'on trouve alors le même coefficient de convection qu'en négligeant  $\partial^2 T/\partial x^2$ .)

On doit donc considérer que l'équation classique de la chaleur ne peut être prise toujours comme équation indéfinie du problème, que si on lui adjoint la formule de Fourier définissant le flux de chaleur, dont elle n'est pas nécessairement une conséquence.

La démonstration de l'équation de la chaleur suppose en effet l'existence d'une dérivée seconde de la température continue. Or, dans tous les problèmes importants, une telle dérivée n'existe pas sur une certaine surface. Cela ne paraît pas avoir d'inconvénient dans le cas des milieux limités, le gradient de température présentant une simple discontinuité, et l'attribution d'une valeur infinie au gradient-second pouvant être considérée comme un procédé correct. Mais une condition adjointe peut se trouver nécessaire dans le cas des milieux indéfinis, à cause des propriétés très particulières des fonctions qui s'introduisent alors pour représenter la température, et mettent en cause l'utilisation même des dérivées.

ÉLECTRICITÉ. — Détermination de la plage de synchronisation de deux oscillateurs. Note de M. Jean Mercien, présentée par M. A. Cotton.

I. Rappelons que, dans une Note précédente, nous avions étudié le phénomène de synchronisation relatif à deux oscillateurs entretenus réduits chacun d'eux à un circuit oscillant unique de self-induction L et de pulsation m. Le coefficient de couplage supposé par induction avait pour valeur x.

Les courants dans ces circuits étant de la forme

$$i = \mathbf{I}' \sin(\omega' t + \varphi') + \mathbf{I}'' \sin(\omega'' t + \varphi''),$$

nous avions trouvé qu'en dehors de la plage de synchronisation, et α et s étant des coefficients caractéristiques de chaque circuit, les amplitudes des

courants obéissaient aux relations suivantes:

(1) 
$$-\alpha_1 + s_1 L_1 (I_1^{\prime 2} \omega^{\prime 2} + I_1^{\prime 2} \omega^{\prime 2}) = 0,$$

(2) 
$$\alpha_2 + s_2 L_2 (I_2^{\prime 2} \omega^{\prime 2} + I_2^{\prime 2} \omega^{\prime 2}) = 0$$
,

$$(3)$$
  $rac{ ext{L}_{2}}{ ext{L}_{1}}rac{ ext{I}_{2}^{\prime 2}}{ ext{I}_{1}^{\prime 2}} = rac{\omega'^{2} - m_{1}^{2}}{\omega'^{2} - m_{2}^{2}} = ext{F}',$ 

$$\frac{L_2}{L_4} \frac{l_2''^2}{l_4''^2} = \frac{\omega''^2 - m_4^2}{\omega''^2 - m_2^2} = F'',$$

ω' et ω" étant racines de l'équation

(5) 
$$\omega^{5}(1-x^{2})-(m_{4}^{2}+m_{2}^{2})\omega^{2}+m_{4}^{2}m_{2}^{2}=0.$$

En fonction de F' et de F'' qui ne dépendent que des racines de l'équation (5) et en posant  $G = \alpha_2/\beta_2 : \alpha_1/\beta_1$ , on obtient, pour définir  $I'_4$  et  $I'_4$ , les relations

$$L_{_1}I'^2_{_1}\omega'^2\!=\!\frac{\alpha_{_1}}{\beta_{_1}}\,\frac{F''\!-G}{F''\!-F'},\qquad L_{_2}I''^2_{_1}\omega''^2\!=\!\frac{\alpha_{_1}}{\beta_{_1}}\,\frac{F'\!-G}{F\!-F''}.$$

II. En supposant G inférieur à l'unité et  $\omega''$  supérieure à  $\omega'$ , la discussion des deux relations précédentes en fonction de  $m_2^2$  se résume dans le tableau suivant :

$(-m_{2}^{2})$	-0	1	$M^2$	7.	$m_4^2$	X	$N_{\cdot}^{2}$	1	00
· F"	ε	. 1	· G	×	¥	. 7		×	+ ∞
$\mathbf{F}'$	+ ∞	7		·. \	I	7.	G	. Z	0
$L_{_1}I_{_4}^{\prime 2}\omega^{\prime 2}$	0	>0	0	< 0		>0		<b>&gt;</b> о	$\frac{\alpha_1}{\beta_1}$
$L_1 I_4^{\prime\prime 2} \omega^{\prime\prime 2}$	$\frac{\alpha_1}{\beta_1}$	. > 0		> 0		< 0	0	> o	О

On voit qu'entre les valeurs M et N de  $m_2$  il ne peut pas exister simultanément des oscillations de deux fréquences différentes. Cet intervalle limite ce qu'on appelle la plage de synchronisation. A l'intérieur de cette plage ne subsiste qu'une des oscillations, celle de plus grande pulsation si l'on procède par valeurs croissantes de  $m_2$ , celle de plus petite pulsation si l'on procède par valeurs décroissantes. D'ailleurs, entre M et N, nos formules ne sont plus valables.

III. Les limites de la plage, M et N, sont définies par la relation (5) et par l'égalité (6)

(6) 
$$\omega^2 - m_1^2 = G(\omega^2 - m_2^2)$$
.

On en tire  $\omega^2 = m_1^2/1 \pm x\sqrt{G}$ .

La relation (6) donne les deux valeurs correspondantes  $M^2$  et  $N^2$  de  $m_2^2$ . La discussion montre que lorsque  $\alpha_1/\beta_1$  augmente, la plage s'étend, c'esta-dire lorsque l'oscillateur, déjà le plus puissant, augmente encore de puissance. En effet, lorsque l'un des oscillateurs fonctionne isolément, le courant correspondant est tel que  $LI^2\omega^2=\alpha/\beta$ .

Si au contraire la puissance de l'oscillateur le plus faible se rapproche de celle du plus puissant, G tend vers 1, la plage devient de plus en plus petite et tend vers zéro. On peut dire que l'oscillateur le plus faible se défend de mieux en mieux.

Cette étude montre donc bien l'existence de la plage de synchronisation et met en outre parfaitement en évidence l'influence des facteurs qui agissent sur sa largeur.

ÉLECTRICITÉ. — Fluctuations de potentiel aux bornes d'un conducteur métallique de faible volume parcouru par un courant. Note (¹) de M. Jean Bernamont, présentée par M. Paul Langevin.

Lorsqu'un conducteur de faible volume et de résistance relativement élevée est parcouru par un courant, il se produit aux bornes une fluctuation de potentiel dont la grandeur dépend de l'intensité du courant (²). J'ai étudié à ce sujet différentes résistances constituées par des couches métalliques minces; j'ai déterminé la répartition en fréquence du carré moyen de la force électromotrice de fluctuation e pour différentes valeurs du courant. (On pose  $\bar{e}^2 = \int \bar{e}_{\gamma}^2 d\gamma$  et l'on mesure  $\bar{e}_{\gamma}^2 \Delta \gamma$  pour une bande passante  $\Delta \gamma$ .) La gamme des fréquences étudiées s'étend de 96 à 162000 cycles. L'appareillage est représenté schématiquement par la figure 1.

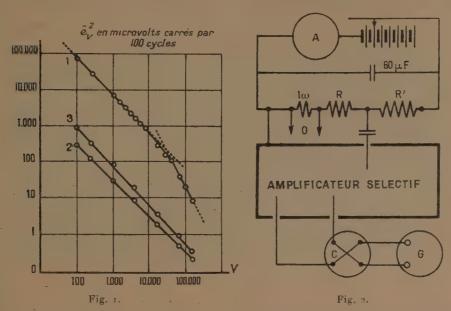
La figure 2 représente la courbe de répartition en fréquence de  $\bar{e}_{\gamma}^2$ , tracée en coordonnées logarithmiques, pour trois dépôts (chacun pour une seule valeur de l'intensité). Les dépôts A et B sont des dépôts commerciaux de

<sup>(1)</sup> Séance du 18 novembre 1935.

<sup>(2)</sup> J. Bernamont, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1755 et 2144; L. Brillouin, Helvética Physica Acta, 7, S. 1934, p. 47; E. Meyer und H. Thiede, Electr. Nach. Tech., 12, 1935, p. 237. Les expériences décrites dans cette Note ont été faites en partie avant celles de ces auteurs, en partie au même moment, en tout cas sans en avoir connaissance.

tungstène dans le vide faisant respectivement 518000 et 190000 ohms. Le dépôt C est une couche de platine de 31000 ohms obtenue par projection cathodique dans l'air anhydre (fabriquée par A. Féry au laboratoire). La longueur de la couche est de 4cm et sa largeur d'environ 1mm. Après projection la couche est maintenue dans le vide à 400° pendant plusieurs jours jusqu'à ce que son évolution soit terminée (1).

Les trois courbes ont une partie sensiblement rectiligne indiquant que  $\overline{e_{\gamma}}^2$  varie proportionnellement à  $(1/\gamma)^m$ . L'exposant m est d'ailleurs égal



- 1. Dépôt A, I = 0.0455 ma;
- 2. Dépôt B, I = 0,490 ma;
- 3. Dépôt C, I = 0,647 ma.
- R, résistance étudiée; R', résistance bobinée; A, milliampèremètre; O, oscillateur destiné à mesurer la sensibilité; C, couple thermoélectrique; G, galvanomètre.

à 1 aux erreurs d'expérience près pour les dépôts A et B et à 1,062 pour le dépôt C (l'écart avec la valeur 1 ne peut être attribuée aux erreurs d'expérience; la précision est en effet de 5 pour 100 et une erreur de 5 pour 100 en sens inverse sur les points extrêmes de la courbe n'entraîne qu'une variation de 0,012 pour l'exposant. La courbe A présente une particularité intéressante en haute fréquence; à partir de 70 kc.  $\bar{e}_{\nu}^2$  varie en raison inverse de  $\nu$  aux erreurs d'expérience près. La théorie prévoit une telle loi comme loi asymptotique pour tout phénomène de fluctuation.

<sup>(1)</sup> A. Ferv, Ann. de Phys., 19, 1933, p. 421.

Ces courbes sont données pour la plus grande valeur de l'intensité étudiée. La variation de  $\bar{e}_{\gamma}^2$  en fonction de l'intensité du courant qui parcourt le dépôt est assez complexe. Pour le dépôt A,  $\bar{e}_{\gamma}^2$  varie à toute fréquence proportionnellement à la valeur absolue de l'intensité; pour le dépôt B,  $\bar{e}_{\gamma}^2$  varie proportionnellement au carré de l'intensité en basse fréquence, jusqu'aux environs de 4000 cycles, et tend à devenir proportionnel à la valeur absolue de l'intensité en haute fréquence; pour le dépôt C la courbe représentative de  $\bar{e}_{\gamma}^2$  se tient entre les courbes  $\bar{e}_{\gamma}^2 = KI$  et  $\bar{e}_{\gamma}^2 = KI^2$ ; mais cette courbe est la même à toute fréquence (à un facteur de proportionnalité près).

J'ai essayé dans ce travail d'opérer avec des résistances métalliques relativement bien définies, mais je ne connais les conditions d'obtention que pour le dépôt C. Cependant les résultats expérimentaux ne permettent pas encore une confrontation avec la théorie électronique du phénomène, car nous ne savons pas ce qu'est une couche métallique sous d'aussi faibles épaisseurs. D'après les études de A. Féry (loc. cit.) le dépôt C doit avoir 4 millimicrons d'épaisseur environ et présente une résistivité 100 fois plus grande que le platine ordinaire. Quoique dans ces conditions le phénomène soit en haute fréquence à la limite d'observation, j'ai entrepris, à l'aide d'un dispositif expérimental plus sensible, de nouvelles expériences avec des couches d'épaisseur suffisante pour que le platine ait des propriétés très voisines de celles du métal usuel.

ÉLECTRONIQUE. — La durée des éclairs lumineux très brefs, obtenus en déchargeant un condensateur à travers un tube à gaz. Note (1) de M. MAHCEL LAPORTE, présentée par M. Jean Perrin.

On sait que des éclairs lumineux extrêmement brefs sont obtenus en déchargeant un condensateur à travers un tube à gaz; en particulier, des expériences de stroboscopie réalisées avec des tubes à néon ont montré que la durée des éclairs était de l'ordre d'une microseconde.

En vue d'expériences ultérieures, je me suis proposé d'étudier la durée d'un éclair dans un tube argon-vapeur de mercure (brûleur ultra-violux Claude) contenant de l'argon, sous une pression de l'ordre du millimètre, et de la vapeur de mercure.

<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

Lorsqu'une batterie de condensateurs (8 microfarads) chargés (à 1600 volts) à l'aide d'un transformateur et de kénotrons, est déchargée par le tube, à travers un éclateur à étincelle (tous les fils de connexion étant torsadés pour diminuer au maximum la self du circuit), on obtient un éclair extrêmement brillant.

Pour déterminer la durée de cet éclair, on en concentre la lumière sur une fente fine; cette fente verticale est placée, normalement à l'axe d'un miroir concave, au voisinage du centre de ce miroir (rayon du miroir 32<sup>cm</sup>). Ce miroir est mobile autour de l'axe vertical du disque mobile d'une



sirène. On reçoit l'image de la fente sur une plaque photographique verticale.

Lorsque le miroir est immobile, l'image de la fente a une largeur l, de l'ordre de  $o^{mm}$ , 5; lorsque le miroir est entraîné par la sirène l'image de la fente se déplace avec une grande vitesse.

L'action de la soufflerie a été réglée de façon que le son émis par la sirène soit sensiblement à l'unisson (audition de battements espacés) avec celui d'un diapason (ut, 1024 oscillations doubles par seconde). En tenant compte du nombre de trous (21) du plateau mobile de la sirène, la vitesse de rotation du miroir est déterminée avec précision (48,8 tours par seconde); la vitesse  $\rho$  de déplacement de l'image de la fente est alors facile à déterminer, lorsque l'on a mesuré sa distance,  $\rho$ , au miroir (dans une première série d'expériences  $\rho$  de deplacement de l'image de la fente est alors facile  $\rho$  de déterminer, lorsque l'on a mesuré sa distance,  $\rho$  de qui correspond à  $\rho$  = 10033 cm/s; dans une seconde série,  $\rho$  = 55cm ce qui correspond à  $\rho$  = 16875 cm/s).

Lorsque le miroir tourne au moment d'un éclair, l'image de la fente est

étalée; la mesure de son élargissement  $\Delta l$  permet de déterminer la durée de l'éclair lumineux; avec une vitesse v = 10033 cm/s, un élargissement de 1<sup>mm</sup> correspond sensiblement à une durée de  $10^{-8}$  s.

Les mesures des largeurs des images photographiques ont été faites avec précision à l'aide d'un microscope micrométrique de faible grossissement (compteur de franges).

De nombreux clichés ont été obtenus, sur lesquels on a observé l'effet suivant : chaque éclair donne naissance à une image photographique élargie de la fente, image intense, suivie d'une traînée beaucoup moins lumineuse.

La durée de la partie très lumineuse de l'éclair est de l'ordre de 10 5 s.; les élargissements observés sont, pour des motifs non encore élucidés, un peu variables d'un cliché à l'autre (durées comprises entre 0,4 et 2.10-5 s.); la durée de la luminescence qui suit l'éclair intense est plus variable, elle reste de l'ordre de 10-4 s.; sur certains clichés, on a observé, dans cette traînée lumineuse, des oscillations périodiques d'intensité.

M. Legros et M<sup>110</sup> Pierrejean m'ont aidé dans la réalisation de ces mesures.

ÉLECTRONIQUE. — Sur l'absorption dans la matière des particules de grande énergie. Note de M. Jacques Solomon, présentée par M. Paul Langevin.

Il est généralement admis actuellement que les formules déduites de la mécanique quantique habituelle, et qui indiquent, soit la perte d'énergie par rayonnement d'un électron, soit la perte d'énergie par production de paires d'un photon lors de leur passage à travers la matière (¹), deviennent complètement fausses lorsque l'énergie de la particule dépasse une certaine valeur, de l'ordre de 137  $m_0$   $c^2$ ,  $m_0$  désignant la masse au repos de l'électron, c la vitesse de la lumière. Ceci tient à ce que, pour ces énergies, l'existence d'un rayon fini pour l'électron doit se faire sentir de manière importante.

Je me propose ici d'évaluer, pour les énergies suffisamment inférieures à  $137m_0c^2$ , l'importance de la correction qu'il convient de faire subir aux formules en question. L'existence d'une polarisation du vide, conséquence de la théorie des positrons de Dirac, a amené à des conséquences analogues à celles de la théorie de Born, théorie de type classique qui introduit dès

<sup>(4)</sup> H. Bethe et W. Hritler, Proc. Roy. Soc. A., 146, 1934, p. 83-112.

l'abord une notion de « champ maximum » qui équivaut au fond à la notion de rayon fini de l'électron. Lorsqu'on développe cette théorie de Dirac suivant les puissances de  $(E/E_0)$  où E est le champ considéré et  $E_0$  le champ maximum  $e/d^2$  (avec  $d=e^2/m_0c^2$ , e étant la charge électronique), on est conduit, en s'arrêtant aux termes en  $(E/E_0)^2$  aux relations suivantes (+):

$$\begin{cases} \stackrel{\rightleftharpoons}{E} = \stackrel{\rightleftharpoons}{D} - \frac{\hbar c}{90\pi c^2} \frac{1}{E_0^2} \left[ -4(B^2 - D^2) \stackrel{\rightleftharpoons}{D} + i4(BD) \stackrel{\rightleftharpoons}{B} \right], \\ \stackrel{\rightleftharpoons}{H} = \stackrel{\rightleftharpoons}{B} - \frac{\hbar c}{90\pi c^2} \frac{1}{E_0^2} \left[ +4(B^2 - D^2) \stackrel{\rightleftharpoons}{B} + i4(BD) \stackrel{\rightleftharpoons}{D} \right], \end{cases}$$

où D, B sont les polarisations électrique et magnétique ( $\hbar$  désigne la constante de Planck divisée par  $2\pi$ ). Considérons alors un électron de grande énergie  $m_0c^2\xi$ . On sait que, si  $\xi\gg 1$ , son champ tend de plus en plus à ressembler au champ d'une onde électromagnétique plane. Si alors on néglige les termes en  $1/\xi$ ,  $1/\xi^2$  etc., on tire de (1)

(2) 
$$\stackrel{\rightleftharpoons}{\mathbf{E}} = \stackrel{\rightleftharpoons}{\mathbf{D}} \left( \mathbf{I} - \frac{7\hbar c}{45\pi e^2} \frac{\mathbf{D}^2}{\mathbf{E}_0^2} \right),$$

avec, dans le cas considéré,

$$D = \frac{Ze^{\frac{r}{2}}}{r^2}$$

où Z est le numéro atomique de l'élément étudié et r la distance d'approche de l'électron au noyau. Nous voyons de suite sur (2) que la méthode n'est valable que si

$$r > d\sqrt{rac{\Gamma_4' \mathbf{Z} \xi \hbar c}{135 \pi e^2}} = r_{\min}.$$

On sait que les distances inférieures à  $\hbar/m_0c$  n'interviennent pas pratiquement dans le processus de rayonnement. Si donc  $r_{\min} < \hbar/m_0c$ , nous pourrons appliquer sans modification la théorie habituelle de Williams-Weizsäcker (²), en tenant simplement compte de ce que ce qui y intervient n'est plus (3) mais (2). Pour le plomb, ceci sera possible pour  $\xi < 50$ . Dans ces conditions, le logarithme qui intervient dans la formule bien connue de Heitler-Bethe pour la probabilité de production de rayonne-

<sup>(1)</sup> H. Euler et B. Kockel, Naturwiss., 23, 1935, p. 246.

<sup>(2)</sup> V. WRIZSÄCKER, Z. Physik, 88, 1934, p. 612; WILLIAMS, Phys. Rev., 45, 1934, p. 729.

1112

ment

$$\sigma = \frac{4\mathbf{Z}^2 d^2 e^2}{\hbar c} \left(\log 2\xi - \frac{1}{3}\right),\,$$

est remplacé par

(4) 
$$\log_2 \xi - \frac{7Z\xi e^2}{135\pi c\hbar} + \left(\frac{7Z\xi e^2}{135\pi c\hbar}\right)^2.$$

Par exemple, pour le plomb (Z=82) et des électrons de 10 millions électron-volts ( $\xi=20$ ), la correction est de 5 pour 100; il en est de même pour  $\xi=40$ . La correction est du reste de peu d'importance si l'on songe que pour ces énergies la perte d'énergie par ionisation constitue une partie importante de la perte totale d'énergie par centimètre (50 pour 100 pour  $\xi=20$ ; 33 pour 100 pour  $\xi=40$ ). Il n'en reste pas moins qu'il est intéressant de voir que la considération de la polarisation du vide autour de l'électron contribue effectivement à réduire l'énergie rayonnée et par suite tend à rapprocher les données théoriques des résultats expérimentaux ( $^4$ ).

Il en est de même du problème si voisin de la production des paires par le rayonnement γ de grande énergie. La correction est ici la même que pour (4), mais elle se fait plus sentir que dans le cas précédemment considéré par suite des valeurs numériques des coefficients qui y interviennent. C'est ainsi que pour le plomb et des rayons γ de 5 millions d'électronvolts (cas du rayonnement du glucinium excité) la correction (4) réduit la section efficace de matérialisation de 25 pour 100. Il semble ici aussi que le désaccord entre la théorie et l'expérience en soit fortement diminué.

PHYSIQUE. — Sur la détermination des susceptibilités paramagnétiques des cristaux de terres rares, par la mesure des pouvoirs rotatoires paramagnétiques. Note de M. Jean Becquerel, présentée par M. Aimé Cotton.

M. van Vleck a établi que, sous certaines conditions réalisées pour la plupart des terres rares, le rapport entre l'aimantation et la rotation paramagnétique doit être indépendant de la température.

L'auteur, en collaboration avec MM. W. J. de Haas et J. van den Handel a mesuré les pouvoirs rotatoires paramagnétiques des éthylsulfates de plu-

<sup>(1)</sup> La théorie de Born donnerait un résultat environ trois fois plus faible. Cf. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., 47, 1935, p. 44.

sieurs terres rares, suivant la direction de l'axe optique. La présente Note montrera que les résultats vérifient la théorie.

Aux températures de l'hélium, où le niveau d'énergie le plus bas intervient seul, la rotation a pour expression

(1) 
$$\rho = A th \frac{\mu H}{kT} + BH,$$

μ est la composante du moment magnétique suivant la direction de l'axe. Les constantes A et B sont déterminées par les mesures.

Corrélativement, l'aimantation moléculaire est donnée par la loi :

(2) 
$$\sigma = N \left( \mu \, \text{th} \, \frac{\mu H}{k \, T} + \nu \, H \right) \qquad (\text{N nombre d'Avogadro}).$$

Le rapport  $\sigma/\rho$  égal à  $N\mu/A$  est donc connu. Si ce rapport reste le même lorsque les autres niveaux d'énergie interviennent, les valeurs de l'aimantation sont obtenues, à toute température, par des mesures uniquement polarimétriques.

Les corrections de rotation diamagnétique (très petites) ont été estimées d'après les mesures faites sur l'éthylsulfate de lanthane.

Soit  $\chi$  la susceptibilité moléculaire ( $\lim \sigma/H$  pour  $H \to o$ ). La valeur effective de la composante du moment magnétique est

(3) 
$$n_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{k \chi T}{N \mu_{\text{ff}}^2}}$$
 ( $\mu_{\text{B}}$  magnéton de Bohr).

Van Vleck... 2,090

Pr.		Nd.		
T.	neff,	T.	nem.	
О	0,7575	O	r, <del>7</del> 635	
1,451	0,788	1,48o	1,777	
3,068	0,820	2,410	1,785	
4,244	o,843°	3,310	1,793	
14,216	0,981	4,256	1,801	
16,060	. 0,996	14,162	1,811	
20,40	1,030	17,607	1,815	
63,37	т,493	20,425	1,823	
69,966	1,542	63,500	1,918	
77,362	ι,596	70,252	1,925	
291,40	- 1,976	77,468	1,934	
Ion libre:		Ion libre:		
Hund	. 2.0656	Hund	2.0880	

Van Vleck... 2,125

Ds (mes.	optiques).	Ds (mes	s. magnėt.).	Er.	
T.	nen.	T	nem.	, T.	$n_{ m eff}$
O	5,664	0 1	5,58		
1,621	5,670	14,1	5,63	jusqu'à 20° K.	6,0164
4,213	5,680	20,4	5,72	64,468	6,294
14,12	5,478	-64,5	6,325	77,324	6,324
20,40	5,611	77,4	6,41	169,64	6,134
77,36	6,476	137	6,39	292,5	5,895
291,5	6,291	170	6,39		
		205	6,37	Ion libro	e :
Ion li	bre:	250	6,30		-5,5317
	6, 1463	289	6,175		

1° Malgré l'insuffisance de mesures à des températures relativement élevées, si l'on représente 1/χ en fonction de T on se rend compte que chaque courbe tend, à mesure que la température s'élève, à prendre l'orientation correspondant au moment effectif de l'ion libre. Il doit précisément en être ainsi, car dans le développement de χ suivant les puissances de 1/T, le coefficient de 1/T est la constante de Curie de l'ion libre (MM. Penney et Schlapp). Les résultats obtenus optiquement confirment donc la proportionnalité entre σ et ρ.

2° Dans le cas du dysprosium sont indiquées aussi les mesures directes (non publiées) faites par MM. de Haas, van den Handel et Gorter; les écarts ne paraissent pas dépasser les erreurs expérimentales (les auteurs m'ont autorisé à dire que les mesures magnétiques manquent un peu de précision). Abstraction faite de la mesure magnétique à 289°, les trois mesures précédentes et la mesure optique à 291°, 5 donnent pour 1/7 en fonction de T quatre points qui se placent presque exactement sur une droite parallèle à la droite de Curie.

Première remarque. — Si l'on évalue le moment magnétique d'après le coefficient angulaire de la droite à laquelle on peut pratiquement assimiler la courbe  $1/\gamma = f(T)$ , on trouve une valeur extrêmement voisine du moment de l'ion libre. C'est sans doute ce résultat qui a fait dire parfois que les terres rares sont à peu près insensibles aux influences extérieures. Or cette affirmation est contredite par le mode d'évaluation ici employé qui, d'après l'écart avec la valeur du moment de l'ion libre, prouve que l'influence du champ cristallin se fait encore sentir à la température ordinaire. On connaît d'ailleurs des cas où la décomposition totale due à ce champ est du même ordre de grandeur que la valeur de kT à 290°K. (M. Kramers, MM. Penney et Schlapp).

Seconde remarque. — Lorsque les ions magnétiques sont très dilués, l'écart à la loi de Curie provient uniquement de la décomposition énergétique due au champ électrique interne. Tel est le cas pour les éthylsulfates étudiés. Il s'agit ici de monocristaux et d'une direction privilégiée, mais même pour une poudre cristalline on n'obtiendrait une droite de Curie que si kT devenait très grand par rapport à la décomposition.

SPECTROSCOPIE. — Spectres d'étincelle du cadmium. Note de MM. RAYMOND RICARD et Antoine Saunier, présentée par M. Charles Fabry.

Les spectres d'étincelle du cadmium sont excités facilement par la décharge sans électrodes dans la vapeur du métal à une température de 250°C. environ, ainsi que l'a montré Esclangon (1). Ses observations, étendues à l'intervalle spectral 2300-3700 Å., ont permis de classer les nombreuses raies d'étincelle observées d'après leur évolution à excitation croissante, suivant une technique bien connue. En dehors de l'intervalle étudié par Esclangon, les seules données expérimentales sont celles de Von Salis (2), limitées aux raies les plus intenses du premier spectre d'étincelle Cd II, celles de Takahashi (3) relatives au même spectre et diverses observations anciennes, d'ailleurs fragmentaires (\*). Or, des données expérimentales plus complètes sont nécessaires pour servir de base à l'analyse des spectres Cd III et Cd IV. Dans ce but, nous avons étudié la région 3400-5000 Å., utilisant la décharge sans électrodes comme procédé d'excitation. Outre les raies d'arc connues et les raies Cd II qui figurent dans le travail de Von Salis, on observe de nombreuses raies d'étincelle d'excitation supérieure. Les deux listes suivantes contiennent les raies de chacun des spectres Cd III et Cd IV : raies nouvelles observées ou raies déjà connues dont les longueurs d'onde ont été déterminées avec une précision supérieure à celle des données anciennes.

Les repères choisis sont des raies d'arc ou des raies d'étincelle du cadmium ou, à défaut, des raies du mercure. La présence d'une trace de cet élément dans le tube à décharge fournit en effet un spectre de compa-

<sup>(1)</sup> Journ. de Phys., 6e série, 6, 1926, p. 52,

<sup>(2)</sup> Ann. der Phys., 76, 1925, p. 153.

<sup>(3)</sup> Ann. der Phys., 3, 1929, p. 27.

<sup>(\*)</sup> Handbuch der Spectroscopie, 7, p. 176 et 5 p. 275.

raison commode, dans des conditions excluant évidemment tout décalage entre les deux spectres. L'approximation des mesures atteint en moyenne 0,05 Å, sauf dans la région des longueurs d'onde supérieures à 4500 Å, où l'incertitude peut s'élever à 0,1 Å.

Cd III.

```
10...
                                                                         3958,50
                      4438,1
                                 4... 4219,11
                                                        4049,39
     4918,80
                3...
                                                  6...
                                                        4044,77
     4721,80
                                       4213,89
                                                  8...
                                                                   5...
                                                                         3939,77
                1...
                      4428,84
                                                                         3935,36
     4641,92
                      4420,12
                                 9.,. 4157,70
                                                  4...
                                                        4018,12
                                                                   5...
                      4384,54
                                                  2...
                                                        4008,91
                                                                   5...
                                                                         3919,32
     4539,84
                                 8... 4139,68
                                                                   3...
                                                                         3470,69
     4535,27
                      4383,37
                                 7... 4137,26
                                                        4005,78
                 I ...
                                                                   3...
                                                                         3420,15
     4512,40
                      4349, 18
                                 6... 4111,89
                                                  8...
                                                        3977,84
     4442,53
                8...
                      4245,11
                                 7... 4070,73
                                                  1 d..
                                                        3968,3
                                                                         3389, 16
     4440,50
                                     Cd IV.
                                                                         3963,51
     4950,21
                 I .. . .
                       4314,28
                                 4 ...
                                       4123,95
                                                  I . . . .
                                                        4042,67
                                                                   I...
                                                  5...
                                                        4038, 15
                                                                   1...
                                                                         3956,40
     4755,47
                5...
                       4272,15
                                 8...
                                       4116,39
                                                                         3953,36
     4633,05
                5...
                       4270,16
                                       4102,79
                                                  4 ...
                                                        4034,55
     4629,05
                                                  1...
                                                        4033,23
                                                                   1...
                                                                         3951,93
                2...
                      4226,89
                                 4...
                                       4097,65
                                                                         3950,72
     4480,91
                                        4094,53
                                                        4023,67
                       4191,60
                                 9...
                                                        4014,65
                                                                   2...
                                                                         3940,87
     4469,79
                2...
                       4176,88
                                        4091,47
                                                  1...
                                                  I...
                                                                   3...
                                                                         3898,94
     4451,40
                      4170,87
                                        4084,23
                                                        4006,74
                2...
                               , I...
                                                  1..., 4005,92
                                                                   3...
                                                                         3890,12
3...
     4402,74
                 I . . . .
                      4169,71
                                 1...
                                       4080,06
     4392,43
                       4163,36
                                       4075,84
                                                        3993,77
                                                                   2. . . .
                                                                         3883,11
                8...
1d., 4368,45
                      4148,47
                                 4...
                                       4068,29
                                                  6...
                                                        3991,74
                                                                   1...
                                                                         3871,20
                                                  5...
                                                                         3865,o
    4365,45
                       4146,59
                                 2...
                                       4066,17
                                                        3990,84
                                                                   2...
                                                                         3851,74
2... 4362,65
                5d..
                      4130,91
                                 3...
                                       4064,93
                                                  6...
                                                        3987,97
                                                                   4...
Id..
     4334,52
                3...
                      4127,56
                                  3...
                                                        3976,40
                                                                         3807,65
                                        4057,58
                                                  7...
                                                                         3666,73
     4329,72
                <del>-</del>,...
                       4126,79
                                 2...
                                       4056,88
                                                  I...
                                                        3974,6
                                                                   I...
     4316,82
                                       4053,78
                                                  1 d..
                                                        3970,6
                                                                         3486,22
                7...
                      4126,25
                                  3...
```

RADIATION COSMIQUE. — Analyse du rayonnement corpusculaire cosmique sous un écran de 28<sup>m</sup> de sol. Note de MM. Pierre Auger et Albert Rosenberg, présentée par M. Jean Perrin.

4. Nous avons donné (') les résultats d'une analyse, par la méthode des compteurs à coïncidences, du rayonnement cosmique qui traverse un écran de 8<sup>m</sup>,50 de sol, équivalent à environ 19<sup>m</sup> d'eau. Nous avons

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1022.

pu mettre en évidence dans ce rayonnement les deux portions formant la composante dure et la composante molle, et dont les coefficients d'absorption dans le plomb sont respectivement 0,7.10<sup>-3</sup> et 30.10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/g.

Nous avons depuis, transporté nos appareils dans une salle de travail située sous le Laboratoire de Chimie physique de Paris, dans une portion murée des catacombes, l'écran de sol interposé atteignant une épaisseur de 28<sup>m</sup>. Le sol, sableux ou calcaire, ayant une densité d'environ 2,2, cet écran peut être considéré comme équivalent à 60<sup>m</sup> d'eau, soit 70<sup>m</sup> depuis l'entrée dans l'atmosphère.

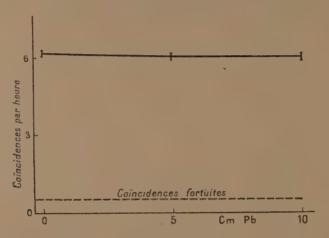
2. Dans ces conditions, nous avons mesuré avec un appareil à trois compteurs dans un plan vertical le nombre de corpuscules qui traverse les trois compteurs, sans écrans interposés, puis avec écrans de 5 à 10<sup>cm</sup> de plomb. Les expériences ont duré longtemps à cause du nombre peu élevé de coïncidences par heure, environ 6; nous avons régulièrement croisé les mesures par des poses de 10 à 14 heures successives pour les trois montages. Les mesures à 10<sup>cm</sup> de plomb ont été un peu moins longues, à cause de l'intérêt particulier que présente le début de la courbe d'absorption, de telle sorte que les points 0 à 5<sup>cm</sup> correspondent à 2300 coïncidences, le point 10<sup>cm</sup> à 1100. La figure donne les points expérimentaux et les traits représentent les erreurs probables statistiques. Le nombre de coïncidences fortuites est petit, 0,5 à l'heure, d'après quelques expériences témoin, où un compteur

3. La courbe est assez différente de celles obtenues au-dessus du sol à diverses altitudes, en ce sens qu'on n'y aperçoit guère les deux groupes de corpuscules. Le groupe mou, s'il existe, ne peut guère être supérieur à 3 pour 100 du groupe dur. Il peut naturellement y avoir des radiations secondaires présentes, mème abondantes, mais elles sont alors très molles, puisqu'elles ne peuvent pas traverser la paroi des 3 compteurs (total 5<sup>mm</sup> de fer) et sont alors essentiellement différentes du groupe mou à coefficient 30.10<sup>-3</sup> cm²/gr dans le plomb. Ce groupe atteignait, relativement au total des corpuscules, les proportions de 40 pour 100 à 3500<sup>m</sup> d'altitude (Jungfraujoch) 20 pour 100 au niveau de la mer, 7 pour 100 sous 8<sup>m</sup> de sol, et représente moins de 3 pour 100 sous 28<sup>m</sup>.

était un peu éloigné des autres.

4. Le coefficient d'absorption des corpuscules qui atteignent cette profondeur, tel qu'on peut le déduire des trois points mesurés est très petit. Probablement de l'ordre de 0,4. 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/g. Ce qui représente un durcissement notable du rayonnement depuis le niveau de la mer, où ce coefficient est de 0,7.10<sup>-3</sup>. Ce durcissement est peut être en relation avec le

très petit nombre de secondaires d'énergie notable produits, et est en accord avec des mesures faites en plongeant des chambres d'ionisation et des compteurs dans l'eau (Regener, Clay). Le nombre absolu de coïncidences, 5,5 par heure, peut d'ailleurs être comparé avec le nombre de coïncidences trouvées avec le même appareil sous 8<sup>m</sup>, 50 de sol, soit 30 par heure: le coefficient massique d'absorption qui rend compte de cette décroissance serait de 0,35.10<sup>-3</sup> en bon accord avec le coefficient mesuré directement



sur le plomb. On voit ainsi que ce groupe de corpuscules présente une absorption massique pure.

5. En conclusion de ces premières mesures, le rayonnement corpusculaire qui a traversé un écran total équivalent à 7 atmosphères paraît ètre formé d'un seul groupe de corpuscules, de très grand pouvoir pénétrant, représentant peut-être la sélection par filtration d'une partie du groupe dur observé en tous lieux. Les rayonnements secondaires électroniques qui peuvent l'accompagner sont assez mous pour ne pas traverser 5<sup>mm</sup> de fer, et leur énergie ne dépasse probablement pas de 20 à 30 millions de volt-électrons.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'hydratation du chlorure chromique au sein de l'eau dense (oxyde de deutohydrogène). Note (1) de M. Georges Champetier, présentée par M. G. Urbain.

Le chlorure chromique anhydre dissous dans l'eau ordinaire donne une solution verte qui, en quelques jours, vire au violet. Ce changement de

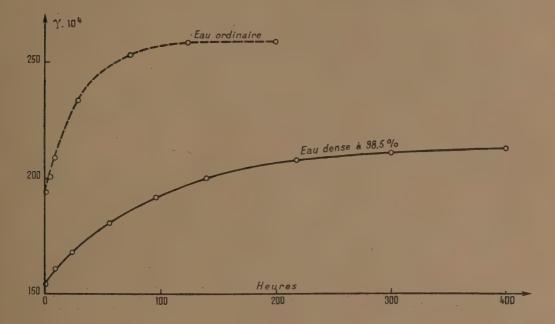
<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

couleur correspond à la formation d'un ion complexe chromique de plus en plus hydraté et à la libération d'ions chlore, d'après le schéma suivant (1):

$$\begin{array}{lll} \left[ Cr(H^2O)^4 \right] Cl^2 & \rightleftharpoons & \left[ Cr(H^2O)^5 Cl \right] Cl^2 & \rightleftharpoons & \left[ Cr(H^2O)^6 \right] Cl^5. \\ & \text{Chlorure vert} & \text{Chlorure vert} & \text{Chlorure gris} \\ & \text{de Recoura.} & & \text{de Recoura.} \\ \end{array}$$

Les mêmes transformations se produisent lorsque la dissolution du chlorure chromique est effectuée dans l'eau dense.

Il est possible d'étudier comparativement les deux réactions, au sein de



l'eau ordinaire et de l'eau dense, en suivant l'augmentation de conductibilité électrique des solutions au cours du temps.

A cet effet deux solutions de chlorure chromique, l'une dans l'eau ordinaire, l'autre dans l'eau dense à 98,5 pour 100 ont été préparées en dissolvant o°, 158 de chlorure chromique anhydre CrCl³ dans 10°<sup>m²</sup> des deux caux soigneusement redistillées, en présence d'une petite quantité de chlorure chromeux (0°, 02) pour faciliter la dissolution. Les conductibilités

<sup>(1)</sup> RECOURA, Am. Chim. Phys., 10, 1887, p. 34; BJERRUM, Zeit. Phys. Chem., 59, 1907. p. 340-581; G. Urbain et Sénéchal, Introduction à la chimie des complexes. Paris, 1913, p. 321 et suiv.

ont ensuite été mesurées en fonction du temps, à la température de 25°. Les résultats obtenus sont donnés par les deux courbes ci-dessous.

La conductibilité de la solution de chlorure chromique dans l'eau dense est plus faible que celle de la solution dans l'eau ordinaire, ce qui est en accord avec une plus faible mobilité des ions au sein de l'eau dense (¹). En outre il est aisé de se rendre compte que l'évolution du chlorure chromique est beaucoup plus lente dans l'eau dense que dans l'eau ordinaire. Ceci est également en accord avec les résultats de nombreux travaux sur les vitesses de réactions de divers types au sein de l'eau dense.

Bien que dans cette première étude le phénomène d'hydrolyse secondaire qui accompagne l'hydratation des ions complexes ait été négligé, il est possible de donner, en première approximation, un ordre de grandeur du rapport des vitesses d'hydratation des ions complexes chromiques par les deux espèces d'eaux. On trouve ainsi que l'hydratation du chlorure vert de Bjerrum en chlorure gris de Recoura, qui est la réaction la plus lente, s'effectue environ trois fois moins vite dans l'eau dense que dans l'eau ordinaire.

Des mesures de densité effectuées sur l'eau récupérée par distillation partielle à basse température des solutions violettes de chlorure chromique dans l'eau dense à 98,5 pour 100 ont, en outre, montré que c'est l'eau dense qui s'introduit dans l'ion complexe au cours des réactions précédentes ainsi que divers auteurs l'ont constaté dans des cas analogues (2).

Enfin l'étude des spectres d'absorption n'a pas permis de mettre en évidence avec certitude une différence de couleur des solutions de chlorure chromique dans les deux eaux, soit lorsqu'on les compare immédiatement après la dissolution du sel de chrome, soit une fois que l'évolution est achevée.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la constitution de la couche capillaire dans les solutions du vert malachite. Note (3) de Mue M. T. Salazar, présentée par M. Jean Perrin.

L'influence de la concentration sur les tensions capillaires des solutions est liée, comme on le sait, à l'existence d'une couche superficielle où la

<sup>(1)</sup> Lewis et Doody, J. Am. Chem. Soc., 55, 1933, p. 3504.

<sup>(\*)</sup> H. Erlenmeyer et Gärtner, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 1008; H. Erlenmeyer et H. Lobeck, *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 1213.

<sup>(3)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

concentration est plus grande ou plus petite que dans les parties profondes du liquide suivant que la substance dissoute abaisse ou élève la tension du liquide; aussi est-il intéressant de préciser la structure de cette couche.

Certaines matières colorantes, en particulier le vert malachite, provoquent une diminution notable de la tension superficielle  $\sigma$  de l'eau.

J'ai repris l'étude de cet effet en employant la méthode des gouttes qui donne des valeurs suffisamment précises, quand on observe les précautions connues relatives à la constance de la température et à la vitesse d'écoulement du liquide par le tube capillaire.

Les résultats obtenus pour différentes concentrations de la matière colorante sont donnés dans le tableau suivant :

Concentration C (gr. dans 100cm <sup>3</sup> ).		Concentration C (gr. dans 100cm <sup>3</sup> ).		Concentration C (gr. dans 100cm <sup>s</sup> ).	Différence σ <sub>eau</sub> — σ <sub>sol</sub> .
0,57 0,65 1,15 2,30 3,84	. 13,5 . 15,8 . 18,7	4,54 5,00 5,66 6,51 8,49	22,9 23,8 24,6	,	. 24,6 . 24,6 . 24,6

Chaque détermination est la moyenne de plusieurs mesures; la précision étant supérieure à 1 pour 100.

Si l'on construit la courbe représentant la diminution de la tension superficielle en fonction de la concentration, on observe qu'à partir d'une certaine valeur (6<sup>5</sup>, 5 dans 100<sup>cm³</sup>), cet abaissement devient constant. Pour les concentrations inférieures, les valeurs expérimentales vérifient la relation

$$\sigma_{
m eau} - \sigma_{
m sol} = a \, {
m C}^b,$$

où les coefficients ont pour valeurs : b = 0.26; a = 15.14. Supposons que l'on puisse appliquer à cette solution la relation de Gibbs :

$$U = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

dans laquelle U représente le nombre de molécules adsorbées par unité de surface à la limite de séparation solution-air, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et  $d\sigma/dC$  le coefficient angulaire de la tangente à la courbe de tension superficielle pour la concentration C. Dans le cas considéré, U représente la concentration dans la couche superficielle.

En tenant compte de la formule (1), on voit que

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{0.26}{C} (\sigma_{\rm eau} - \sigma_{\rm sol}).$$

D'où, en introduisant dans la formule de Gibbs cette valeur

$$U = \frac{0.26}{2.4.10^{10}} (\sigma_{eau} - \sigma_{sol})$$

et enfin, en exprimant U en grammes par centimètre cube, on a, en prenant pour poids moléculaire du vert malachite 364,

(2) 
$$U = \frac{0.26}{2.4.10^{10}} 364 (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}} = 0.39.10^{-8} (\sigma_{\text{eau}} - \sigma_{\text{sol}}).$$

Les valeurs ainsi obtenues figurent dans le tableau suivant :

Concentration (10 <sup>-4</sup> mol/g par cm <sup>3</sup> ).	Quantité de matière absorbée (g10 <sup>-8</sup> par cm <sup>2</sup> ).	Concentration (10 <sup>-4</sup> mol/g par cm <sup>3</sup> ).	Quantité de matière absorbée (gro-8 par cm <sup>2</sup> ).	Concentration (10 <sup>-4</sup> mol/g par cm <sup>3</sup> ).	Quantité de matière absorbée (gro <sup>-8</sup> par cm <sup>2</sup> ).
0,15 0,17 0,31 0,63	5,8 1,6 7,4	1,2 1,3 1,5 1,7 2,3	8,9 8,9	4,3	9,7 $9,7$

On vérifie que, à partir d'une concentration correspondant à 1,7.10<sup>-4</sup> mol/g par centimètre cube, la quantité fixée reste constante, ce qui signifie que la constitution de la courbe superficielle à partir de ce point reste invariable.

On peut se demander quelle est l'épaisseur équivalente  $\varepsilon$  de cette couche superficielle; si l'on désigne par d la densité du vert malachite ('), on a

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{U}}{d}$$
.

Si l'on fait le calcul pour la concentration à partir de laquelle la saturation est obtenue, on trouve que l'épaisseur limite de la couche est de

$$\varepsilon = \frac{9.7 \cdot 10^{-8}}{1.39} = 6.97 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Or, en supposant la molécule sphérique, ce qui est une première approximation, légitime du fait que de nombreux noyaux rentrent dans sa constitution, le diamètre de la molécule est

$$D = 8,94.10^{-8} \text{ cm}$$
.

Étant donné les différentes approximations faites et la précision normale

<sup>(1)</sup> J'ai déterminé la densité du vert malachite dans différents liquides : CS<sup>2</sup>, CCl<sup>4</sup>, (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>CO, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CH<sup>3</sup> et trouvé 1,39.

des mesures de tension superficielle on peut considérer ces valeurs comme concordantes.

En définitive ce résultat montre d'abord que la relation de Gibbs est applicable à la couche superficielle à la limite de séparation solution-air, et d'autre part que cette couche peut être considérée comme monomoléculaire.

PHYSICOCHIMIE. — Nitration de la cellulose par la vapeur d'anhydride azotique. Note de M. René Dalmon, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons exposé (¹) les résultats d'une nitration faite sur de la ramie par de l'anhydride azotique en solution dans le tétrachlorure de carbone. Cet anhydride (N²O³) possédant une forte tension de vapeur à la température ordinaire (190mm à 15° et 420 à 25°), il nous a semblé que la nitration pouvait se faire dans sa vapeur elle-même.

Si l'on admet la formation de trinitrocellulose, l'équation de la réaction s'écrit

$$C^6\,H^7\,O^2({\rm OH})^3 + 3\,N^2\,Q^5 \ \, \Rightarrow \ \, C^6\,H^7\,O^2({\rm NO}^3)^3 + 3\,N{\rm O}^5\,H,$$

la formation d'eau étant impossible en présence d'anhydride azotique.

Les poids moléculaires de la cellulose et de l'anhydride étant respectivement 162 et 108, on voit que, théoriquement, il faut deux fois plus d'anhydride que de cellulose pour obtenir la trinitrocellulose.

Sur 5<sup>5</sup> de cellulose sèche, nous avons fait agir un peu plus de 10<sup>5</sup> de N<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. L'anhydride était obtenu par distillation d'un mélange d'acide azotique pur à 99,5 pour 100 et d'anhydride phosphorique. Le produit condensé est redistillé avant l'emploi dans un courant d'ozone de manière à oxyder toute trace de peroxyde d'azote.

Le coton, après séchage sous vide en présence d'anhydride phosphorique, est placé dans un tube de verre de 1<sup>m</sup>,25 de long à une extrémité duquel on fixe le récipient où s'est condensé l'anhydride pur. L'autre extrémité est terminée par une partie effilée pour éviter les rentrées d'humidité. Pour activer la sublimation de l'anhydride les vapeurs sont entraînées par un courant de gaz (2). Tout l'anhydride se sublime sans montrer la moindre trace de décomposition.

<sup>(1)</sup> DALMON, CHEDIN, BRISSAUD, Comptes rendus, 201, 1935, p. 664.

<sup>(2)</sup> Dans cette expérience le gaz était de l'oxygène, mais ce peut être un gaz quelconque, de l'air par exemple.

La réaction chemine d'une extrémité du tube à l'autre; sa progression est marquée par une rosée d'acide nitrique qui apparaît sur les fibres en cours d'attaque et qui les colle aux parois du tube. On arrête la réaction lorsque tout le coton est recouvert de rosée; à ce moment presque tout l'anhydride azotique a disparu.

Le coton est ensuite lavé, essoré, stabilisé 30 heures à l'eau bouillante, puis séché.

Il donne au nitromètre un taux d'azote de 14,12 pour 100. C'est donc de la trinitrocellulose pure (azote théorique N = 14,14).

Le rendement de cette nitration est de 99,3 pour 100 du rendement théorique.

CHIMIE PHYSIQUE. — Constitution et propriétés de quelques alliages fercarbone-glucinium. Note (1) de M. MARCEL BALLAY, présentée par M. Léon Guillet.

Les alliages étudiés contenaient de 3,0 à 4,45 pour 100 de carbone et de 0 à 4 pour 100 de glucinium (Mn = 0,25, Si = 0,25, S = 0,02, P = 0,05 pour 100); ils ont été coulés en barreaux cylindriques de 15<sup>mm</sup> de diamètre dans des moules en sable étuvé.

Les alliages fer-carbone de ce groupe se solidifient dans le système métastable à cémentite sans donner de graphite, même pour des vitesses de solidification considérablement plus faibles que dans nos expériences. Pour des teneurs en glucinium de l'ordre de 1,2 à 1,7 pour 100, on constate au microscope une augmentation importante de la quantité apparente de cémentite liée à l'existence d'un carbure complexe de fer et de glucinium. L'amplitude de l'anomalie dilatométrique de la cémentite, à 210°, diminue beaucoup et n'est plus fonction que de la quantité de perlite. La dureté atteint des valeurs qui n'ont pas été signalées jusqu'ici pour l'agrégat carbure-perlite :  $\Delta$  (Vickers  $50^{kg}$ ) = 800 pour un alliage contenant C = 4,32 pour 100, Gl = 1,70 pour 100; la dureté est élevée à 935 par une trempe à l'huile à 950° qui transforme la perlite en martensite.

Pour des teneurs plus élevées en glucinium, on constate la présence d'un constituant apparaissant au microscope en éléments grisàtres, de petites dimensions, granulaires ou à contours polygonaux. Ce constituant est

<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

attaqué par l'eau bouillante; si l'on décarbure l'alliage par chauffage vers 900° en milieu oxydant, il reste intact, vraisemblablement protégé par une mince couche d'oxyde. Ses propriétés l'apparentent au carbure de glucinium Gl<sup>2</sup>C, peu étudié jusqu'ici; on peut admettre l'identité des deux corps bien qu'il soit possible que le constituant trouvé dans les alliages Fe — C — Gl puisse contenir un peu de fer.

Dans certains alliages, le carbure de glucinium est accompagné de perlite et d'un peu de cémentite secondaire; pour des teneurs suffisantes en glucinium il ne subsiste pas de carbure complexe primaire. D'autres alliages, de constitution plus complexe, hors d'équilibre physicochimique, contiennent simultanément du carbure de glucinium, du carbure complexe de fer et de glucinium et de la perlite. Dans cette dernière, l'analyse dilatométrique indique la présence de Fe<sup>3</sup>C et non de carbure de fer et de glucinium; un chauffage à 950° suivi de trempe à l'huile n'apporte pas d'autre modification de constitution que la transformation de la perlite en martensite, Gl<sup>2</sup>C paraissant peu ou pas soluble dans l'austénite, du moins aux températures atteintes.

La position de la transformation Ac dans l'échelle des températures est peu affectée par le glucinium dans les conditions de nos expériences.

Le glucinium tend donc à entrer en combinaison avec le carbone, tout d'abord dans une cémentite complexe, puis dans un carbure contenant peu ou pas de fer. On constate cependant que l'addition de petites quantités de glucinium à une fonte blanche fait apparaître du graphite dans l'alliage; nous avons observé ce fait avec netteté à différentes reprises, notamment dans un cas où l'analyse n'a révélé que des traces de glucinium (fonte à C = 3.71 pour 100). Dans un alliage contenant 4.46 pour 100 de carbone et 0.47 pour 100 de glucinium, il existe une forte proportion de carbone graphitique alors qu'en l'absence de glucinium on ne constate pas de carbone libre. On trouvera plus loin, dans le tableau, un nouvel exemple de ce fait.

L'influence graphitisante du glucinium aux faibles teneurs dans les alliages fer-carbone ne contenant que de minimes quantités de silicium peut être rattachée à l'action réductrice énergique du glucinium sur de l'oxygène qui existerait à l'état combiné ou dissous dans la fonte ('). Il est

<sup>(1)</sup> A. Le Thomas a montré déjà (Comptes rendus, 197, 1933, p. 408) que l'addition à certaines fontes de faibles quantités de silicium, d'aluminium, etc. augmentait nettement la quantité de graphite.

possible aussi que la formation de glucine produite surtout par oxydation du glucinium dans l'atmosphère du four au moment de l'addition, joue un rôle, la glucine solide en fins éléments entraînés mécaniquement amorçant la cristallisation du graphite au cours de la solidification.

Le tableau ci-après résume, pour la série d'alliages contenant 3,2 pour 100 de carbone en moyenne, l'influence du glucinium sur la structure et la dureté. La transformation de la perlite en martensite par trempe à l'huile à 950° donne des duretés très élevées en présence de cémentite complexe (fontes n° 4 et 5) ou de petites quantités de Gl<sup>2</sup>C (fonte n° 6) lorsque l'alliage ne contient pas de graphite.

	Dureté Vie	ckers 50kg.	
	Brut	Trempė à l'huile	
Cr %. Gl %.	coulée.	à 950°.	Constitution à l'état coulé.
1 3, 15 1 /3 6 1 3 1 1 1	407	608	perlite + cémentite
23,68 0,31	426	657	perlite + cémentite + un peu de graphite
3 3,16° 0,65	325	604	perlite + cémentite + gra- phite
4 3,14 (1,43 1)	740	906	perlite + cémentite com-
$5, \ldots, 3, 20 $ $(2, 15)$	* 543	849	perlite + cémentite com- plexe + un peu de Gl <sup>2</sup> C
6 3,15 * 2,80 * *	493	836	perlite + cémentite secon- daire + Gl <sup>2</sup> C
7 3,30 // 3,88	443	691	perlite + Gl <sup>2</sup> C+ très peu de cémentite secondaire

CHIMIE MATHÉMATIQUE. — Sur les potentiels thermodynamiques et l'affinité. Note (¹) de M. Pierre van Rysselberghe, présentée par M. Henry Le Chatelier.

I. Les potentiels thermodynamiques. — Rappelons l'équation fondamentale de Gibbs (2)

(1) 
$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_n dm_n,$$

<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

<sup>(2)</sup> J. W. Gibbs, Equilibrium of heterogeneous substances [Collected Works, New-York, 1, p. 63, formule (12)]. Traduction par M. Le Chatelier, Équilibre des systèmes chimiques, Paris, 1899, p. 15, formule (12).

où  $\varepsilon$  est le potentiel thermody namique relatif aux variables  $(\eta, \rho), m_1, \ldots, m_n$ . Si l'on prend les variables physiques  $(\eta, \rho), (t, \rho), \text{ ou } (\rho, \rho), \text{ le potentiel thermodynamique deviendra, respectivement, } \gamma, \psi \text{ ou } \zeta \text{ et l'on aura}$ 

(2) 
$$\mu_{i} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial m_{i}}\right)_{\eta,\nu,m} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial m_{i}}\right)_{\eta,p,m} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial m_{i}}\right)_{t,\nu,m} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial m_{i}}\right)_{t,\nu,m} \quad (i = 1, \ldots, n).$$

Gibbs (') indique que d'autres groupes (potentiel thermodynamique, variables physiques et masses) pourraient être introduits. L'équation (2) montre qu'on a les relations invariantes

(3) 
$$\mu_i \equiv \mu_i'(\eta, \nu, m_1...m_n) = \mu_i''(\eta, p, m_1...m_n) = \mu_i'''(t, \nu, m_1...m_n) = \mu_i^{\text{TV}}(t, p, m_1...m_n).$$

Passons aux variables physiques quelconques x, y, définies par

(1) 
$$x = x(t, p, m_1, ..., m_n), \quad y = y(t, p, m_1, ..., m_n).$$

Faisons, avec Gibbs et Le Chatelier (2), l'hypothèse que le potentiel chimique  $\overline{\mu_i}(x, y, m_1, \ldots, m_n)$  est égal à chacun des  $\mu_i$  apparaissant dans les formules (2) ou (3). La relation (1) sera remplacée par

(5) 
$$d\mathbf{Z} = \mathbf{X} \, dx + \mathbf{Y} \, dy + \sum_{i} \overline{\mu}_{i}(x, y, m_{i}, \ldots, m_{n}) \, dm_{i},$$

où Z est le potentiel thermodynamique relatif aux variables x, y. Les dérivées partielles de X, Y,  $\mu_1$ , ...,  $\mu_n$  doivent satisfaire aux conditions bien connues pour que dZ soit une différentielle exacte. On doit avoir, notamment,

$$\left(\frac{\partial \overline{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial \overline{\mu}_j}{\partial m_i}\right)_{x,y} \qquad (i, j = 1, \dots, n).$$

Ces relations sont satisfaites lorsque (x, y) sont, respectivement,  $(\gamma, v)$ ,  $(\gamma, p)$ , (t, v) ou (t, p). Mais, en général, elles ne seront pas satisfaites; donc à des variables physiques x, y données, il ne correspond pas toujours de potentiel thermodynamique Z.

Démonstration. — La relation (6) est équivalente à la suivante

(7) 
$$\left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial m_{j}}\right)_{t,p} + \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial p}\right)_{t,m} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial m_{j}}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial t}\right)_{p,m} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial m_{j}}\right)_{x,y}$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial m_{i}}\right)_{t,p} + \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial p}\right)_{t,m} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial m_{i}}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial \mu_{j}}{\partial t}\right)_{p,m} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial m_{i}}\right)_{x,y}$$

<sup>(1)</sup> J. W. Gibbs, loc. cit., p. 89. Traduction Le Chatelier, p. 56.

<sup>(2)</sup> H. LE CHATELIER, loc. cit., note du traducteur, au bas de la page 15.

Puisque dζ est une différentielle exacte, on trouvera que (7) peut s'écrire

(8) 
$$\left(\frac{\partial v}{\partial m_{i}}\right)_{t,p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial m_{j}}\right)_{x,y} - \left(\frac{\partial \eta}{\partial m_{i}}\right)_{t,p} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial m_{j}}\right)_{x,y}$$

$$= \left(\frac{\partial v}{\partial m_{j}}\right)_{t,p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial m_{i}}\right)_{x,y} - \left(\frac{\partial \eta}{\partial m_{j}}\right)_{t,p} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial m_{i}}\right)_{x,y} .$$

Prenons, par exemple, les variables p et  $\rho$  dans le cas des gaz parfaits.

La condition (8) ne sera pas satisfaite; donc les variables physiques p,  $\nu$  n'admettent pas de potentiel thermodynamique  $Z(p, \nu, m_1, \ldots, m_n)$ .

II. L'Affinité. — Th. De Donder a démontré (1) qu'il existe une fonction d'état A appelée affinité, définie, quelles que soient les variables physiques x, y, par

(9) 
$$\mathbf{A} = \frac{d\mathbf{Q}'}{d\xi},$$

où dQ' est la chaleur non compensée et où  $\xi$  est degré d'avancement de la réaction; dQ' et  $d\xi$  se rapportent à une transformation dx, dy des variables physiques quelconques x, y et à une réaction dont  $v_1$ , ...,  $v_n$  sont les coefficients stoechiométriques et  $M_1$ , ...,  $M_n$  les masses molaires. On aura les relations d'invariance.

(10) 
$$A \equiv \overline{A}(x, y, m_1, \ldots, m_n) = A'(\eta, v, m_1, \ldots, m_n) = \ldots$$

On démontre (2) que

(11) 
$$A = -\sum_{i} \nu_{i} M_{i} \mu_{i} \quad (i = 1, \ldots, n),$$

où μi est donné par (2). On a, en outre,

(12) 
$$A = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}\right)_{\eta_{\nu}\nu} = -\left(\frac{\partial \chi}{\partial \xi}\right)_{\eta_{\nu}\rho} = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{t,\nu} = -\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \xi}\right)_{t,\rho}.$$

Mais on ne peut pas définir l'affinité A ni les potentiels chimiques  $\mu_i$  par les relations

(13) 
$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \xi}\right)_{x,y}, \qquad \mu_t = \left(\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial m_t}\right)_{x,y},$$

puisque le potentiel thermodynamique Z n'existe pas toujours.

<sup>(1)</sup> Th. de Donder, Comptes rendus, 180, 1925, p. 1334; 180, 1925, p. 1922. L'Affinité, Paris, 1927 (voir page 30).

<sup>(2)</sup> Th. de Donder, L'Affinité, p. 36, 60, 65, formules (163), (282), (305).

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur la loi du déplacement de l'équilibre. Note de MM. Paul Renaud et Ernest Baumgardt, présentée par M. Henry Le Chatelier.

M. Planck (1) étudie le principe publié en 1884 par M. Le Chatelier (2) en adoptant un énoncé donné par M. Braun (3) en 1888. L'auteur donne des exemples qui le mettent en défaut.

Nous nous proposons d'établir les deux points suivants :

L'énoncé de M. Le Chatelier n'est infirmé en rien;

L'énoncé de M. Braun est incorrect.

Voici successivement l'énoncé de M. Le Chatelier, celui de M. Braun et les critiques de M. Planck:

« Tout (\*) système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.

» Cette (\*) loi générale d'opposition de l'action et de la réaction... n'est que la généralisation de la condition de stabilité de l'équilibre des systèmes mécaniques. Cette condition bien connue est, en effet, que si l'on applique une force en un point du système en équilibre, il faut que la déformation du système amène le développement d'une force qui tende à produire un déplacement de sens contraire, c'est-à-dire d'une force de sens opposé à celle qui a été introduite. C'est ce que l'on exprime en disant que la réaction doit être opposée à l'action. »

Le principe de M. Le Chatelier est donc solidaire du principe mécanique. M. Braun s'est efforcé de les généraliser. Voici l'énoncé, critiqué par M. Planck, qui exprime la pensée de M. Braun:

« Lorsque l'on déplace l'équilibre en modifiant l'un des paramètres (parameter) (d'un système à deux paramètres), l'autre se modifie dans un sens tel qu'il atténue la modification imposée au premier .»

Or M. Planck dit : « Le principe de Le Chatelier-Braun est vrai si les

<sup>(1)</sup> Planck, Annalen der Physik, 19, avril 1934, p. 759.

<sup>(2)</sup> LE CHATELIER, Comptes rendus, 99, 1884, p. 786.

<sup>(3)</sup> Braun, Zeit. f. phys. Chem., 1, 1887, p. 259; Wied. Ann., 33, 1888, p. 337.

<sup>(4)</sup> LE CHATELIER, Annales des Mines, 8° série 13, 1888, p. 200 et 210.

deux paramètres sont de natures (intensité ou quantité) dissérentes, faux si les deux paramètres sont de même nature .»

Or, dans l'énoncé de M. Le Chatelier, il n'est pas question de deux paramètres, pas plus que dans l'énoncé mécanique. On doit donc se demander si la critique est valable pour eux.

Pour le voir prenons l'exemple mécanique de M. Planck. Un fil de caoutchouc est tendu horizontalement entre deux points fixes A et B. En deux autres points C et D de ce fil, deux nœuds du caoutchouc, on exerce des forces verticales. On a ainsi un système à deux paramètres, les deux forces. Si l'une augmente, l'autre ne se modifie pas comme elle devrait le faire d'après l'énoncé de M. Braun. Son action elle-même ne réagit pas contre celle de l'autre force, au contraire.

Au lieu de prendre comme paramètres les deux forces, on peut prendre comme paramètres la distance des nœuds à l'horizontale du caoutchouc, comme le fait M. Planck. Le principe de M. Braun indique que le déplacement subi par le premier nœud, sous l'action d'une force appliquée sur lui, est plus petit, quand on laisse libre le deuxième paramètre, que si on le ramène à sa valeur primitive. En réalité c'est le contraire. Si on part de l'état (0,0) des paramètres, du fil horizontal, et qu'on accroche un poids en C, le déplacement résultant sera plus grand, si on laisse D libre, que si on le ramène sur l'horizontale de AB. Le déplacement du premier paramètre n'est donc pas plus petit quand le deuxième paramètre reste libre. « Le deuxième paramètre, dit M. Planck, ne vient pas en aide au premier, il l'abandonne; il n'utilise pas sa mobilité libre à freiner la perturbation de l'équilibre initial, au contraire, il l'amplifie même par sa propre action .» Il s'ensuit que l'énoncé de M. Braun est inexact.

Par contre, le principe mécanique s'applique à cet équilibre stable, mais la réaction se développe dans le caoutchouc, par suite de son allongement, et non dans le deuxième paramètre.

Un système en équilibre stable forme un tout dont une partie, au moins, s'oppose à l'action par sa réaction. L'essai de localisation de la réaction, fait par M. Braun, a faussé le sens du principe. L'exemple précédent montre que son énoncé n'est pas équivalent de l'énoncé mécanique.

L'analogie entre ce dernier et l'énoncé de M. Le Chatelier d'une part, leur différence commune avec celui de M. Braun d'autre part, montrent que, s'il n'y a pas équivalence entre le premier et le troisième, il n'y a pas non plus équivalence entre le second et le troisième. On peut le vérifier au moyen des autres exemples de M. Planck.

Conclusion. — L'article de M. Planck montre indirectement que les énoncés de M. Le Chatelier et de M. Braun ne sont pas équivalents. Celui de M. Braun est incorrect. Le principe de M. Le Chatelier demeure.

CHIMIE MINÉRALE. — Existence de deux hydrates du thiocyanate de potassium. Note (1) de MM. André Chrétien et Oscar Hoffer, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons établi le diagramme de cristallisation du système SCNK — H<sup>2</sup>O.

On n'observe pas l'ébullition d'une solution saturée sous la pression normale; par suite la courbe de cristallisation du thiocyanate se prolonge jusqu'à la température de fusion (177°, 2; point B, figure). Le sel cristallise anhydre dans la majeure partie de l'échelle des températures, soit  $de + 6^{\circ}$ , 8 à 177°, 2. La courbe correspondante (BC) a deux branches dont l'intersection (D) caractérise une transformation (142°, 3) du sel anhydre. Nous retrouvons ainsi, en présence d'eau, le point de transformation signalé pour le sel solide par différents auteurs, dont Goszner (2) (1904). Les courbes de refroidissement des solutions relatives à la branche DB présentent une cassure et un court palier qui mettent en évidence deux phénomènes thermiques successifs: cristallisation commençante, puis transformation du solide. La température du palier ne dépend pas de la composition initiale et se confond pratiquement avec la température déterminée par extrapolation (point D). Les deux variétés solides du thiocvanate de potassium anhydre cristallisent donc à l'état de pureté au sein des solutions aqueuses.

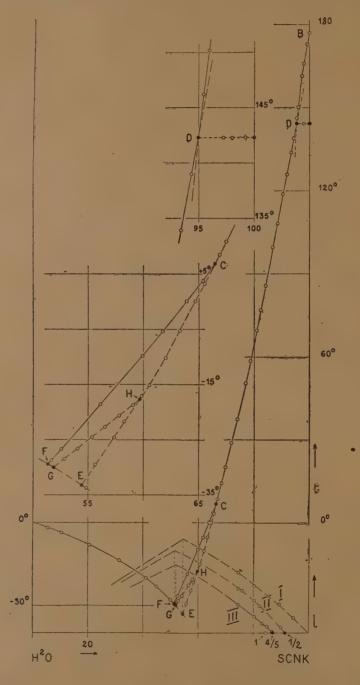
Au-dessous de +6°,8, le thiocyanate anhydre est en équilibre métastable; sa courbe de solubilité peut être prolongée jusqu'au point d'eutexie E (température — 33°,2; concentration 54<sup>g</sup>,4 SCNK pour 100).

Une deuxième branche de solubilité part du point C et aboutit au point d'eutexie F (— 29°,5; 51<sup>g</sup>,2 SCNK pour 100). Le solide correspondant se forme en maintenant pendant plusieurs jours le mélange cryohydratique relatif au point E à basse température. Les germes ainsi obtenus permettent la transformation rapide des équilibres métastables relatifs au tronçon EC

<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

<sup>(2)</sup> Goszner, Z. Krystall., 38, 1904, p. 136.

en équilibres correspondants à la branche FC. Nous n'avons pas pu



provoquer une nouvelle perturbation; par suite, la branche FC paraît correspondre à des équilibres stables.

On obtient de nouveaux germes cristallins en refroidissant le mélange cryohydratique relatif au point E aux environs de — 45° pendant quelques heures. Ces derniers germes introduits dans une solution en équilibre métastable avec le thiocyanate anhydre, au-dessous de — 18°, donnent un nouvel équilibre. Les points figurant les solutions ainsi obtenues déterminent une petite courbe, GH, qui rejoint la courbe du sel anhydre au point H (—17°,75; 59<sup>5</sup>,7 SCNK pour 100) et aboutit à un point d'eutexie G (—30°,05; 51<sup>5</sup>,8 SCNK pour 100). Les équilibres relatifs à la courbe GH sont métastables par rapport à ceux qui correspondent à la courbe FC.

La nature des phases solides salines rencontrées aux basses températures est obtenue par la courbe des longueurs de paliers d'eutexie, déterminées avec un soin méticuleux (cette détermination est délicate). La longueur du palier est nulle pour le mélange ayant même composition que le solide considéré. On voit (figure) que le sel relatif au tronçon EC est bien anhydre (courbe I); la branche FC correspond à l'hémihydrate SCNK,1/2H<sup>2</sup>O (courbe II); la branche GH se rapporte à l'hydrate SCNK,4/5H<sup>2</sup>O (courbe III). (Ce résultat est confirmé par application de la méthode des « restes » au système H<sup>2</sup>O — SCNK — OCNK.) Les points C et H sont donc des points de transition.

En résumé, le thiocyanate de potassium forme deux hydrates pauvres en eau: SCNK,1/2H<sup>2</sup>O et SCNK,4/5H<sup>2</sup>O. L'hémihydrate est la phase solide stable dans le système H<sup>2</sup>O – SCNK depuis — 29°,5 à +6°,8. L'hydrate SCNK,4/5H<sup>2</sup>O est toujours métastable; on le rencontre de — 30°,1 à — 17°,75. Le diagramme de cristallisation a trois points cryohydratiques — deux correspondent à des équilibres métastables — deux points de transition (un équilibre métastable) et un point de transformation.

CHIMIE MINÉRALE. — Action de la chaleur sur les ortho, pyro et métaarséniates de calcium et de strontium. Note de M. Henri Guerin, présentée par M. Georges Urbain.

Orthoarséniates neutres. — Les orthoarséniates neutres de calcium et de strontium étudiés ont été préparés par action directe de l'acide arsénique sur les hydroxydes correspondants. Les composés ainsi obtenus répondent, aux erreurs d'analyse près, à la formule As<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.3OX.

Ces sels sont parfaitement stables quand on les chauffe dans le vide jusqu'à 1200°.

Nous avons, de plus, constaté que les composés qui présentent un excès d'anhydride arsénique par rapport à la composition  $As^2O^5.3OX$ , soit qu'ils aient été préparés en présence d'un excès d'acide, soit qu'ils aient été légèrement hydrolysés au cours du lavage, se transformaient par chauffage dans le vide à 1000° en orthoarséniates neutres  $As^2O^5.3OX$ , en même temps qu'il se dégageait une faible quantité d'oxygène, et qu'apparaissait dans le tube un anneau blanc d'anhydride arsénieux.

Pyroarséniates. — Les pyroarséniates de calcium et de strontium obtenus par calcination des arséniates monoacides ont été soumis à l'essai suivant : 1\* de chacun de ces composés est chauffé dans le vide par paliers d'une heure de 100° en 100° entre 400° et 1100°. Dès 800° l'apparition simultanée d'un dégagement d'oxygène et d'un anneau blanc d'anhydride arsénieux révèle l'instabilité de ces composés. La décomposition peut être représentée par le volume d'oxygène recueilli pour chaque température considérée, ce dégagement étant exprimé en centimètres cubes par millimolécule-gramme.

Températures	8000,	900%	1000%	1100°.	Total.
As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . 2 O Ca	0,002	-0,58	2,77	4,10	7,45
As <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .2OSr	0,010	4 . 1,20	3,25	2,85.	7,31

Les sels résiduaires sont les orthoarséniates As<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.3 OCa et As<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.3 OSr. Cette constatation, jointe à la considération du poids d'anhydride arsénieux recueilli dans le tube et du volume d'oxygène dégagé, indique que la transformation des pyroarséniates en orthoarséniates neutres s'effectue selon l'équation suivante

$$3 \text{As}^2 \text{O}^3 \cdot 2 \text{OX} = 2 \text{As}^2 \text{O}^3 \cdot 3 \text{OX} + \text{As}^2 \text{O}^3 + \text{O}^2$$

soit que l'on opère comme il a été dit, soit que l'on procède à des chauffes prolongées à des températures supérieures à 800°.

Métaarséniates. — En préparant les métaarséniates alcalino-terreux par calcination ménagée des orthoarséniates diacides, on observe que la teneur en anhydride arsénique du produit résultant varie avec la durée de la chauffe et avec la température à laquelle on opère. Cette teneur est d'autant plus faible, par rapport à celle d'un composé As<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.OX, que la chauffe a été plus longue, ou que la température a été plus élevée.

En expérimentant de façon précise, ainsi qu'il a été fait pour les pyroarséniates, on a constaté que les métaarséniates de calcium et de strontium formaient, comme les pyroarséniates, des orthoarséniates neutres.

Le dégagement d'oxygène en centimètres cubes par millimolécule est indiqué ci-après :

Températures..... 600°. ₹700°. 900°. 1000°. Total. -1100°. As<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.OCa.... 0,17 5,35 0,253,70 1,89 1,68 13,04  $As^2O^5.OSr....$  0,02 0,46 1,84 3,92 3,52 12,55

Les valeurs déficitaires des volumes d'oxygène dégagés par rapport à ceux qu'exigerait l'équation

$$3 \text{As}^2 \text{O}^5 . \text{OX} = \text{As}^2 \text{O}^5 . 3 \text{OX} + 2 \text{As}^2 \text{O}^3 + 2 \text{O}^2$$

s'expliquent par la présence dans le sublimé d'anhydride arsénique.

Si l'on maintient suffisamment longtemps à température constante et entre 450° et 800° les métaarséniates, on reconnaît, d'une part, que la décomposition commence dès 500° et que, d'autre part, cette transformation qui a lieu avec formation d'oxygène, d'anhydride arsénieux et d'anhydride arsénique conduit aux pyroarséniates.

En résumé, les orthoarséniates neutres de calcium et de strontium peuvent être chauffés jusqu'à 1200° dans le vide sans varier de composition.

Les pyroarséniates se transforment au delà de 800° en orthoarséniates.

Les métaarséniates commencent à se décomposer dès 500°. Entre 500° et 800°, le terme final d'une chauffe prolongée jusqu'à cessation de dégagement gazeux est le pyroarséniate; à partir de cette dernière température, les pyroarséniates ainsi formés donnent naissance aux orthoarséniates neutres.

CHIMIE MINÉRALE. — Action des oxydants sur l'hypoferrite de sodium. Note de M. Xavier Thiesse, présentée par M. Robert Lespieau.

A partir des solutions d'hypoferrite de sodium (¹), on peut préparer Fe(OH)³, différents ferrites de sodium et le ferrate de sodium. L'alcalinité de la solution d'hypoferrite est un facteur important permettant d'obtenir sélectivement les différents produits d'oxydation.

- I. Action du chlore sur les solutions saturées d'hypoferrite dans NaOH:
- a. Solutions à 35 pour 100 de NaOH (Merck). A 120°C., le chlore oxyde l'hypoferrite en Fe(OH)<sup>3</sup>, qui précipite.
- b. Solutions à 40 pour 100 de NaOH. On obtient un mélange de bâtonnets vert olive mal formés et de Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup> Aq. brun noir.
- c. Solutions à 50 pour 100 de NaOH. Le chlore précipite vers 130-140°C, une masse vert olive formée de cristaux microscopiques jaune

<sup>(1)</sup> X. THIESE, Comptes rendus, 200, 1935, p. 136.

vert (bâtonnets et sphérolithes) de faible biréfringence. On les essore sur un creuset d'alundum et les lave à l'eau froide dans une atmosphère d'azote pour éviter la carbonation. Après séchage sous vide phosphorique l'analyse a donné comme formule la plus probable

## Fe(ONa)3, 10 H2O.

Molécules	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ,	Na <sup>2</sup> O.	H2 O .
Échantillon nº 1	1	2,82	- 21,0
Échantillon nº 2	. I	3,50.	. 20,0

L'échantillon 1 a été partiellement hydrolysé; l'échantillon 2 insuffisamment lavé.

d. Solutions à 60-70 pour 100 de NaOH. — Vers 170-180°C., le chlore précipite un corps jaune clair formé du microscope de cristaux rhomboédriques. Après un traitement analogue à celui décrit plus haut, l'analyse a donné une constitution s'approchant de

On est en présence d'un métaferrite, signalé par Van Bemmelin et Klobbie (1).

Remarques. — 1° Le brome et Na<sup>2</sup>O<sup>2</sup> donnent des réactions analogues à celles du chlore.

2° On peut préparer facilement à partir de l'hypoferrite de sodium des solutions de ferrite de sodium.

Il suffit de faire agir un oxydant sur des lessives de soude à 70 pour 100 contenant moins de 8<sup>s</sup> de Fe(OH)<sup>2</sup> par litre. Le ferrite ne précipite pas même si on dilue de moitié. On peut maintenir facilement 4<sup>s</sup> de Fe(OH)<sup>3</sup> par litre dans des lessives à 40 pour 100 de NaOH.

II. Action de Pb(OH)<sup>2</sup>. — Si l'on ajoute à la solution chaude d'hypoferrite (50 pour 100 de NaOH) une pincée de Pb(OH)<sup>2</sup> fraîchement préparé, et si l'on agite vivement, on remarque la formation de fines aiguilles noires, à reflet nacré, qui n'ont pu être isolées (Pb ou Pb<sup>2</sup>O) et qui se redissolvent rapidement après un léger dégagement gazeux, tandis que des aiguilles vertes de ferrite trisodique précipitent.

En admettant la formation transitoire de Pb2O, on aurait

$$2 \text{ Pb}(OH)^2 + 2 \text{ Fe}(ONa)^2 + 2 \text{ Na OH} = 2 \text{ Fe}(ONa)^3 + Pb^2O + 3H^2O,$$
  
 $Pb^2O + 4 \text{ Na OH} = 2 Pb(ONa)^2 + H^2O + H^2.$ 

<sup>(1)</sup> VAN BEMMELIN et KLOBBE, J. prakt. Chem., 46, 1892, p. 509.

En même temps une partie de Pb(OH)<sup>2</sup> est déshydratée et donne de la litharge insoluble PbO.

III. Préparation de solutions de ferrate de sodium. — On verse goutte à goutte l'hypoferrite de Na dans une solution chaude de ClONa (contenant 10 à 15 pour 100 de soude). La liqueur se colore en pourpre foncé : on est parvenu au stade ferrate de sodium, FeO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>.

On remarquera dans cette étude :

1° l'importance de la concentration en soude sur l'évolution de la réaction; en particulier, on obtient le métaferrite ou ferrite monosodique en milieu plus alcalin que le ferrite trisodique;

2° la réaction oxydante de Pb(OH)2 sur l'hypoferrite de sodium.

CHIMIE ORGANIQUE. — Hydrogénation des schistes bitumineux à la pression ordinaire. Note (1) de M. Jean Barlot, présentée par M. Marcel Delépine.

La pyrogénation des schistes bitumineux dans une atmosphère d'azote, de gaz carbonique ou de vapeur d'eau, transforme une quantité variable de la matière organique totale en huile et en gaz.

Cette huile brute est un mélange complexe en équilibre instable, où se produisent spontanément des réactions de condensation et de polymérisation. Par distillation fractionnée on peut en extraire une série de carbures plus ou moins volatils, et il reste un résidu fixe, le brai, dont la proportion est à peu près de 25 à 35 pour 100 de la quantité totale d'huile. La partie liquide renferme en moyenne 40 à 60 pour 100 de carbures non saturés; d'autre part, le gaz dégagé au cours de la pyrogénation contient une quantité notable d'hydrogène libre, pouvant atteindre 40 pour 100 en poids.

Ces faits permettaient de prévoir que la pyrogénation faite en présence d'un excès d'hydrogène pourrait changer considérablement la nature des produits obtenus. En fait, des travaux récents ont établi que l'hydrogénation de certains schistes, sous pression élevée, augmente beaucoup les rendements, et améliore la qualité des produits formés (²).

Nous avons eu des résultats de ce genre, sans addition de catalyseur, et

<sup>(1)</sup> Séance du 18 novembre 1935.

<sup>(2)</sup> V. P. TZUIBASOV et V. P. EFREMOV, Les matières grasses, le pétrole et ses dérivés, nº 323, 15 mars 1935, p. 10443.

sous une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique, en distillant des schistes de diverses origines, dans l'hydrogène pur, ou dans l'hydrogène industriel, ou dans des mélanges de gaz carbonique et d'hydrogène contenant au moins 60 pour 100 de ce dernier. Dans ces conditions, le rendement en huile brute est légèrement augmenté (de 5 à 10 pour 100); les produits condensés renferment encore une proportion élevée de carbures non saturés (de 25 à 30 pour 100), mais soumis au fractionnement, ils distillent entièrement au-dessous de 360°, et ne donnent plus que d'infimes quantités de brai (0,5 à 1,5 pour 100). Le brai est un produit de moindre valeur : sa suppression presque totale entraîne une augmentation importante du pourcentage des huiles légères, et ainsi on peut envisager l'exploitation de gisements jusqu'à ce jour réputés trop pauvres.

L'appareil employé est du même type que celui précédemment décrit pour faire les analyses et les essais de rendement (¹). Il comprend essentiellement un ou plusieurs tubes d'acier de 4<sup>cm</sup> de diamètre et de 40<sup>cm</sup> de longueur, chauffés électriquement ou par des brûleurs à 500-600°, sur les deux tiers de leur surface. L'hydrogène, ou le mélange gazeux riche en hydrogène, arrive par une extrémité; la condensation se fait dans un flacon entouré d'eau, suivi d'un tube de Sommelet refroidi à — 70°, ou de laveurs à gasoil.

Il n'y a pas lieu de dessécher le gaz hydrogénant ni de le purifier avant emploi; de plus, il devient inutile d'injecter de la vapeur surchauffée, et en outre le schiste peut être disposé dans le tube sans précautions spéciales.

En atmosphère neutre, il faut assurer l'évacuation rapide des gaz et des liquides formés pour éviter des réactions secondaires; en milieu réducteur, l'observation de ces conditions a beaucoup moins d'importance.

Voici quelques caractéristiques d'huiles obtenues à partir de divers schantillons de schistes :

	Kukkersite l'Esthonie		Schistes de Creveney.	Schistes du Chili.
Rendement en huile brute (%).	- 23	13	6,5	5
Distille entre	5° et 360°	- 42° et 350° ×	40° et 330°	42° et 345°
Teneur en brai (°/0)	. 1,5	1,1	0,8	I ,
Soufre total $(0/0)$	0,34	0,18	±,45	0,40
Pouvoir calorifique (calories)	10485	10805	10685	< .10780

La plus grande partie du soufre est éliminée au cours de la pyrogénation sous forme d'hydrogène sulfuré, sans qu'il se produise d'attaque sensible des tubes d'acier.

<sup>(1)</sup> J. Barlot, Bull. Soc. chim. de France, 5° serie, 1, 1934, p. 1014.

BOTANIQUE. — Sur quelques Chætoceros de l'Étang de Thau. Note de M<sup>ne</sup> Renée Le Blanc, présentée par M. Louis Blaringhem.

Nous avons fait connaître (†) les particularités essentielles de l'auxosporulation de *Chætoceros pseudocurvisetum*, recueilli dans l'Étang de Thau (Eaux Blanches), le 28 octobre 1933 par E. Chatton.

Le matériel qui fera l'objet des remarques suivantes a été récolté de la même manière, dans les mêmes parages, à diverses époques, entre le 8 août 1934 et le 6 juillet 1935.

Le cas le plus remarquable est celui de Chætoceros L. Lauderi Ralfs (= Ch. Weissflogii Schütt) dont les endocystes n'avaient pas encore été vus dans l'Étang de Thau et dont les auxospores étaient entièrement inconnues.

Les plankton des 3 et 6 juillet 1935 contient en effet, de très nombreuses chaînes de Ch. Lauderi, dont certaines sont pourvues de vésicules auxosporales issues de cellules végétatives deux fois plus longues que les cellules normales. Ces auxospores évoluent de deux façons:

1° les unes conservent l'état végétatif et donnent des chaînes filles de deux ou de plusieurs cellules (fig. 1);

2º les autres, moins fréquentes, contiennent un endocyste bien constitué (fig. 2), presque conforme au dessin original de Cleve (1897) reproduit par Hustedt (1930, p. 683).

Les différences essentielles, observées également dans les nombreux endocystes inclus dans les chaînes végétatives, concernent, d'une part, la présence d'une armature de piquants groupés au sommet de la valve secondaire et parfaitement représentés par Meunier (1913, Pl. II, fig. 28 et 31), d'autre part le développement généralement incomplet, ou même à peu près nul, de la couronne des piquants disposés en bordure de la valve primaire.

Des formations auxosporales ont pu être également observées dans deux autres espèces où elles étaient encore entièrement inconnues : Chætoceros pseudobreve Pavillard (fig. 3) et Chætoceros danicum Cleve (fig. 4 et 5). Ces auxospores toujours portées par des cellules de dimensions normales paraissent devoir évoluer uniquement en chaînes végétatives. Les très longues soies auxosporales de Ch. pseudobreve contiennent déjà les petits

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 601.

corpuscules bacilliformes (chromoplastes?) caractéristiques de l'espèce d'après Pavillard. Chez Ch. danicum, des tractus protoplasmiques très nets unissent le contenu de l'auxospore aux soies de la cellule végétative qui lui a donné naissance. Ces tractus contiennent de nombreux chromoplastes en bâtonnets, juxtaposés bout à bout.

Plusieurs autres espèces, indiscutablement caractérisées par leurs endocystes, n'avaient pas encore été signalées dans le plankton de l'Étang de Thau.

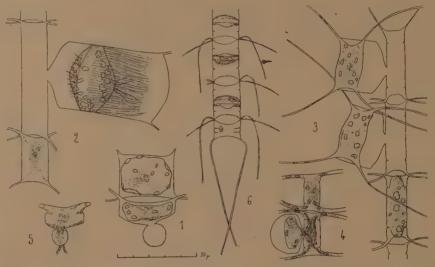


Fig. 1 à 6. — Auxospores et endocystes. — Chætoceros Lauderi: fig. 1, chaîne auxosporale bicellulaire fixée à la cellule mère; fig. 2, auxospore contenant un endocyste presque mûr. Ch. pseudobreve: fig. 3, chaîne végétative portant deux auxospores. Ch. danicum: fig. 4, chaîne végétative bicellulaire portant une auxospore; fig. 5, une auxospore jeune vue de profil. Ch. paradoxum: fig. 6, tronçon de chaîne avec endocystes épineux. (Gr.: 400 env.)

Tel est le *Chætoceros paradoxum* de Cleve, au sens de J. Ikari (1926); tous les détails morphologiques de nos chaînes (*fig.* 6) concordent avec la description et le dessin de Ikari, sauf à l'égard des endocystes, dont la valve primaire est distinctement épineuse et non lisse comme dans le matériel japonais.

Tels sont encore: Chætoceros seiracanthus Gran, espèce néritique de l'Atlantique tempéré, Chætoceros teres Cleve et enfin le très rare Chætoceros Ingolfianus Ostenfeld; la présence dans nos eaux de ces deux dernières espèces, considérées jusqu'ici comme strictement boréales, soulève une fois de plus le problème des affinités septentrionales du phytoplankton méditerranéen.

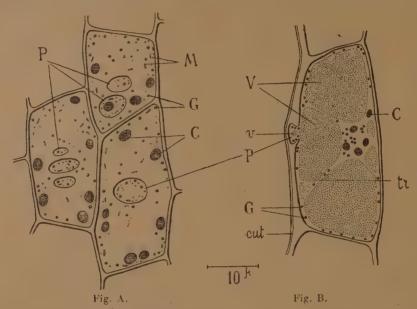
CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Observation vitale des ponctuations tactiles des vrilles de Bryonia dioica Jacq. Note de M. Antonin Tronchet, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Nous avons observé in vivo des lambeaux d'épiderme de vrilles libres non pelotonnées, montés face externe en dessus dans le liquide de Ringer. Les ponctuations tactiles apparaissent sous forme de cercles ou d'ellipses (fig. A) et montrent dans leur cytoplasme des éléments de chondriome en forme de grains, de bâtonnets ou de courts filaments, et des granulations lipoïdiques plus réfringentes.

Si l'on met au point sur la couche cytoplasmique pariétale de la cellule, juste au-dessous d'une ponctuation tactile, on observe les mêmes éléments. En faisant encore varier la mise au point on voit que la cellule présente une couche cytoplasmique périphérique enveloppant une vaste vacuole à travers laquelle le cytoplasme envoie des trabécules. En plus des éléments déjà mentionnés le cytoplasme contient le noyau, assez volumineux, et quelques chloroplastes.

Les granulations lipoïdiques et les éléments du chondriome sont animés d'un mouvement de circulation plus ou moins rapide. Un fait important à noter est que celles de ces particules situées dans la ponctuation ne sont pas soustraites à ce mouvement. Par des observations prolongées, on voit des granulations lipoïdiques et des éléments de chondriome provenant de la couche cytoplasmique pariétale pénétrer dans la cavité de la ponctuation, se mouvoir à l'intérieur de celle-ci, puis plonger de nouveau dans la couche cytoplasmique pariétale où ils sont repris par les courants de circulation. Dans une de nos observations nous avons même vu un chloroplaste engagé dans une ponctuation tactile à large ouverture sortir de celle-ci, acccomplir un court trajet dans la couche cytoplasmique pariétale, puis, au bout de quelques instants, revenir dans la ponctuation. Ces observations laissaient dans l'incertitude une question importante : la ponctuation tactile contient-elle une dépendance du vacuome? Pour y répondre nous avons eu recours au procédé suivant : un lambeau d'épiderme est placé pendant plusieurs minutes dans un réactif vital colorant obtenu en ajoutant au liquide d'observation une très faible dose d'un mélange à parties égales de rouge neutre et de bleu de méthylène. Le lambeau d'épiderme est ensuite monté face externe en dessous dans une grosse goutte du réactif colorant. Les bords du lambeau tendent à se redresser perpendiculairement au

couvre-objet. En examinant alors les cellules vivantes que l'on reconnaît immédiatement à la teinte rouge de leur vacuome (les cellules tuées étant colorées en bleu ou bleu violacé), on peut en voir dans lesquelles les ponctuations tactiles apparaissent de profil lorsqu'on met au point pour le milieu de la cellule (fig. B). Nous avons vu ainsi la coloration rouge de la grande vacuole se prolonger dans la cavité de la ponctuation où la teinte



Cellules épidermiques d'une vrille de Bryone observées de face dans le liquide de Ringer (fig. A) et de profil dans un réactif vital colorant (fig. B). P, ponctuations tactiles; C, chloroplastes; G, granulations lipordiques; M, éléments du chondriome; V et v, vacuome (pointillé); tr, trabécule cytoplasmique; cut, cuticule. On a représenté à la fois dans la figure A le contenu des ponctuations et la couche cytoplasmique pariétale sous-jacente, bien qu'ils ne soient pas visibles à la même mise au point. Le chondriome n'est pas représenté dans la figure B. Le noyau, situé dans un plan différent, n'est pas figuré.

est toutefois moins intense par suite de la différence d'épaisseur. Il est donc certain qu'une dépendance du vacuome peut exister à l'intérieur de la ponctuation. Nous avons même observé plusieurs fois dans celle-ci une petite vacuole paraissant complètement isolée.

Examinons pour conclure la signification cytophysiologique des ponctuations tactiles dans la mesure où nos observations le permettent. On pouvait se poser à ce sujet deux questions : 1° doit-on regarder le contenu cytoplasmique de la ponctuation tactile comme un appendice de réception (Borzi) étroitement spécialisé dans la perception des excitations thigmotropiques et spécialement différencié dans ce sens? 2° la ponctuation tactile

est-elle un simple dispositif anatomique ayant pour effet d'exposer davantage aux excitations de choc des expansions locales du protoplasme grâce à un amincissement limité de la membrane externe? Dans ce dernier cas, la perception du stimulus de choc ne tiendrait pas à une différenciation spéciale du contenu cytoplasmique de la ponctuation, mais appartiendrait au protoplasme tout entier et serait simplement facilitée par la faible épaisseur de la membrane qui ferme la ponctuation et la légère saillie que celle-ci forme très souvent à l'extérieur. Cette seconde interprétation seule s'accorde avec les faits que nous avons observés.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Cytologie des copulations illégitimes chez Coprinus fimetarius. Note de M. A. QUINTANILHA, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

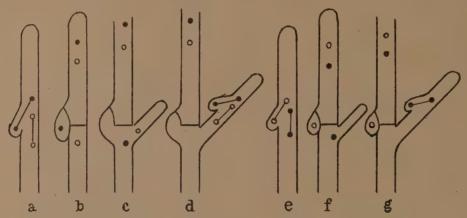
Coprinus simetarius est un Hyménomycète hétérothallique tétrapolaire. Deux paires de facteurs mendéliens (Aa, Bb), localisées sur deux paires de chromosomes, sont responsables de l'existence, dans chaque génération de quatre sexes différents, mais complémentaires deux à deux  $(AB \rightarrow ab, Ab \rightarrow aB)$ .

Normalement des mycéliums secondaires, pourvus d'anses et de dicaryons, étant l'origine de fructifications, ne sont possibles que par confrontation de mycéliums primaires complémentaires, c'est-à-dire qui ne possèdent aucun facteur commun (AB+ab) ou Ab+aB. Il arrive néanmoins quelquefois que deux mycéliums primaires ayant un seul facteur commun donnent une « copulation illégitime », c'est-à-dire, sont l'origine d'un mycélium stérile et à anses fermées. Ni la cytologie de ces mycéliums, ni les conditions qui déterminaient leur formation, ni leur descendance (on les croyait stériles) n'étaient connues.

Nous avons réussi à déterminer les conditions nécessaires à la formation de ces copulations illégitimes et à les faire fructifier régulièrement; nous avons étudié la cytologie des mycéliums illégitimes et de leurs fructifications; nous avons analysé 78 tétrades de spores formées sur ces fructifications illégitimes. Les facteurs mendéliens (Aa, Bb), dont le jeu détermine la formation des quatre groupes sexuels, n'ont pas le même degré d'incompatibilité. Ainsi, tandis que la communauté d'un facteur de la paire Aa détermine une incompatibilité absolue, des mycéliums ayant un facteur commun B (ou b) peuvent donner lieu à une copulation

illégitime. Les copulations illégitimes sont d'autant plus rares que les mycéliums confrontés sont plus âgés. Si, au lieu de confronter des mycéliums, on ensemence dans la même goutte de milieu de culture deux spores convenables (AB+aB), ou Ab+ab, des anastomoses auront alors lieu entre des mycéliums primaires les plus jeunes possibles et un mycélium illégitime se formera régulièrement.

Ces mycéliums illégitimes possèdent des dicaryons, dont les deux



Divisions conjuguées et formation des anses chez les mycéliums secondaires normaux (a-d) et chez des mycéliums illégitimes (e-g).

noyaux se divisent simultanément, ces divisions conjuguées étant accompagnées de la formation d'anses, comme chez les mycéliums légitimes normaux. Mais tandis que chez ceux-ci deux dicaryons se forment à chaque division conjuguée (fig. a-d), chez les mycéliums illégitimes un seul dicaryon apparaît, les deux noyaux de l'autre restant toujours séparés l'un dans l'anse fermée (fig. e-g), l'autre dans l'hyphe.

Les cellules des hyphes devenues uninucléées, par suite de la dissociation des deux noyaux d'un dicaryon, donnent des rameaux et sont ainsi le point de départ d'un mycélium primaire, où néanmoins des anses se forment quelques fois; ces anses pourtant ne sont pas accompagnées de divisions conjuguées (fig.~g). Ainsi un mycélium secondaire normal est homogène : toutes ses cellules sont binuclées; un mycélium illégitime, au contraire, est composé de cellules binuclées et uninucléées, ou bien un mélange d'un mycélium secondaire (Ab+ab) et de deux mycéliums primaies (Ab et ab).

Il est toujours possible de faire fructifier ces mycéliums illégitimes. Les carpophores sont anormaux du point de vue de la forme et du rythme de

développement (1). Les cellules hyméniales de ces fructifications sont, elles aussi, de deux types différents : les unes binucléées, les autres à un seul noyau haploïde. Les unes et les autres peuvent produire des basides.

Chez les premières, à deux noyaux haploïdes, il y a une caryogamie suivie de deux divisions réductionnelles et formation des quatre noyaux haploïdes des spores; tandis que chez les basides uninucléées, il y a formation apogamique des spores. Le noyau haploïde unique se divise deux fois de suite et produit les quatre noyaux des spores. La caryogamie et les divisions de réduction chez les basides binucléées se passent comme dans le cas normal. Dans la première mitose des noyaux haploïdes des basides uninucléées, il y a souvent des chromosomes en retard, ce qui permet de les distinguer et même de les compter malgré leur petitesse extrême (0,25 à 0\mu,35). Nous avons ainsi réussi à compter quatre chromosomes à l'haplophase.

Si les chromosomes en retard n'arrivent pas aux pôles, les deux noyaux qui résultent de la première division sont incomplets et la deuxième division est supprimée. Alors les deux noyaux ainsi formés descendent vers la partie moyenne de la baside et celle-ci dégénère. Le nombre de tétrades sur les lamelles des fructifications illégitimes est par conséquent très réduit par rapport à celui qu'on observe chez les fructifications légitimes.

MÉCANIQUE ANIMALE. — Étude des pressions autour d'un Pigeon battant des ailes. Note (2) de MM. Antoine Magnan et Henry Girerd, transmise par M. Arsène d'Arsonval.

A. Magnan a déjà montré que la sustentation et la propulsion des oiseaux et des insectes étaient assurées par les variations de pression que ces animaux provoquent au cours de leurs battements (3).

Nous avons poursuivi l'étude du champ aérodynamique autour d'un pigeon en utilisant la méthode expérimentale suivante :

Un manomètre à faible inertie (1/50° de seconde) est constitué par une capsule d'argent dont les déformations sont amplifiées au moyen d'un dispositif trifilaire.

Ce manomètre permet d'enregistrer photographiquement les variations

<sup>(1)</sup> Cf. le Mémoire sous presse dans le Bol. Soc. Broteriana, 10, 1935.

<sup>(2)</sup> Séance du 27 novembre 1935.

<sup>(3)</sup> A. MAGNAN, Comptes rendus, 199, 1934, p. 976.

de pression soit en un point fixe par rapport au corps de l'oiseau, soit en un point de l'extrados ou de l'intrados de l'aile.

Pour mesurer les pressions en un point fixe par rapport au corps de l'oiseau, nous avons utilisé un tube de cuivre de 4<sup>mm</sup> de diamètre extérieur, percé de trous à 10<sup>mm</sup> de son extrémité terminée en hémisphère. Les indications de pression données par un semblable tube augmentent de 5 pour 100 en valeur relative quand l'inclinaison du tube par rapport à un courant d'air passe de 0° à 30°. En raison de la connaissance fournie par la méthode des fumées de la direction générale du courant d'air autour de l'oiseau et des positions angulaires de l'oiseau pendant les battements, il a été possible d'orienter convenablement le tube.

Enfin la période propre du manomètre est largement suffisante pour suivre des variations dont la fréquence est de l'ordre du 1/7° de seconde.

Le tube a été placé en différents points du plan vertical de symétrie de l'oiseau. Les courbes obtenues confirment les résultats trouvés antérieurement par A. Magnan et Cl. Magnan (') à savoir que le mouvement de l'air autour de l'oiseau est discontinu alors que le courant d'air créé par l'insecte est continu.

Les courbes de variation de pression présentent dans tout le plan vertical exploré une grande analogie tant au point de vue de leur forme que de l'amplitude de ces variations. La valeur maxima trouvée, près du corps de l'oiseau, est de 2<sup>mm</sup> d'eau. Ces variations de pression sont toujours des dépressions par rapport à la pression atmosphérique de la pièce ou du lieu où se fait l'expérience.

Nous avons en outre mesuré la pression en dissérents points de l'extrados et de l'intrados de l'aile: ceci à l'aide de brassards métalliques épousant aussi complètement que possible le profil de l'aile sur laquelle ils sont cousus par des sils traversant les rémiges. L'orifice de prise de pression percé dans le brassard est relié au manomètre par un tube de caoutchouc assez long pour permettre à l'oiseau de voler sur une certaine distance. Les parois de ce tube sont épaisses et il a été vérissé que ses slexions n'ont qu'une influence négligeable sur le manomètre. D'une part, les variations de pression sont très faibles en valeur absolue et d'autre part, elles sont toujours des surpressions, alors que nous allons voir que les variations de pression constatées sur l'oiseau sont toujours des dépressions. L'influence des mouvements du tube de caoutchouc ne peut donc que diminuer d'une façon faible les dépressions enregistrées.

<sup>(1)</sup> A. MAGNAN et CL. MAGNAN, Comptes rendus, 196, 1933, p. 1369.

Malgré l'augmentation de poids que représentent les brassards et les tubes de caoutchouc le pigeon bat très aisément des ailes.

Les enregistrements ont été effectués en divers points de celles-ci.

Les diagrammes de pression (fig. 1), obtenus, montrent qu'au cours

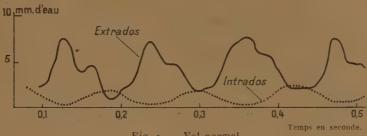


Fig. 1. - Vol normal.

d'un battement en plein vol, la variation de pression en un point de l'extrados suit une courbe ayant la même période que le coup d'aile.

Toutefois, il y a lieu de remarquer qu'en vol normal, il y a deux maxima dans cette courbe.

L'enregistrement simultané de la pression sur l'extrados et l'intrados ont mis en évidence ce fait que la courbe d'intrados a des maxima de même période que celle de l'extrados, mais plus faibles, et qui correspondent aux minima de la courbe d'extrados.

Si l'on tient le pigeon par les pattes, il cherche par un effort violent à



Fig. 2. - Le pigeon fait les efforts pour s'échapper,

s'échapper; les courbes enregistrées dans ces conditions (fig. 2) ont la même allure que précédemment, avec cette dissérence que la courbe d'intrados présente des maxima qui peuvent être de même valeur que ceux de la courbe d'extrados.

Ces constatations montrent en outre que le battement a pour effet de provoquer une dépression aussi bien à la relevée qu'à l'abaissée, la dépression de la relevée paraissant survenir pour compenser en partie la diminution de l'effet de vide résultant de l'abaissement de l'aile.

GÉNÉTIQUE. — Sur les conditions de l'autodifférenciation des caractères mendéliens. Note de MM. Boris Ephrussi et George W. Beadle, présentée par M. Maurice Caullery.

La méthode de transplantation d'ébauches, récemment introduite dans l'étude de la Drosophile (¹), a permis la réalisation de combinaisons nombreuses entre tissus de constitution génétique différente. Un des résultats importants de ce travail est la mise en évidence des conditions qui régissent l'autodifférenciation ou la non-autodifférenciation des caractères.

Il a été admis d'abord que l'autodifférenciation des caractères mendéliens est une règle générale. Plus tard, on a observé un certain nombre d'exceptions à cette règle; à côté de gènes à effets autonomes, on a trouvé des gènes à effets non autonomes dans le développement. Aujourd'hui, nous pouvons aller plus loin et dire que l'autodifférenciation d'un caractère n'est pas une propriété essentielle d'un gène, qui, selon son comportement, peut être classé dans l'une ou l'autre des deux catégories; elle est, ellemême, fonction des conditions du milieu génotypique.

Illustrons ce qui vient d'être dit par un exemple déjà signalé dans une Note précédente (²). Une ébauche d'œil cinnabar (cn), implantée dans une larve du type sauvage (+), se développe en un œil présentant une pigmentation +; implantée dans une larve vermilion (v), la même ébauche fournit un œil cn. Le caractère cn apparaît donc comme non autonome dans le premier cas et comme autonome dans le second. Et le comportement du caractère cn, tantôt autonome, tantôt non autonome dans le développement, est visiblement déterminé, dans ce cas, par l'état du gène v: en présence de v il y a autodifférenciation de cn, en présence de + v type sauvage non-autodifférenciation. Une interaction de ce type n'est pas exceptionnelle. En faisant des implantations des yeux v et cn dans toute la série des mutants connus pour la couleur des yeux, on peut voir que le développement des couleurs v et cn dépend de la même façon des gènes + cn, + cm, + p et + rb.

L'existence d'une telle interaction entre gènes n'a rien de surprenant. Les faits de Génétique pure ont déjà amené les généticiens à des conceptions où les interactions entre gènes tiennent une place importante. L'expé-

<sup>(1)</sup> EPHRUSSI, Boris et Georges W. Beadle, Comptes rendus, 201, 1935, p. 98-99.
(2) Beadle, Georges et Boris Ephrussi, Comptes rendus, 201, 1935, p. 620-622.

rience que nous allons citer maintenant montrera combien ces interactions peuvent être larges.

Si l'on implante dans des larves v des ébauches des yeux +, la pigmentation + se développe normalement dans les yeux gressés. Si l'on implante dans des larves de la même nature une ébauche d'œil bar (B-gène affectant la forme seule de l'œil, sans que sa coloration soit affectée), l'ébauche gressée se développe en un œil qui est B et v. Ici encore, le type de dissérenciation d'un caractère est donc déterminé par un gène et, dans le cas précis, par un gène qui n'assecte apparemment que la forme de l'œil et non sa couleur.

L'expérience décrite montre en plus que des caractères dominants peuvent aussi, dans certaines conditions, devenir non autonomes dans le développement. Par là, son résultat se rapproche de celui obtenu par Sturtevant (1) dans l'étude du comportement de B dans les mosaïques. L'autodifférenciation, ou la non-autodifférenciation des caractères, n'ont donc rien à faire avec leur nature dominante ou récessive.

La non-autodifférenciation de + peut être produite également dans une autre combinaison. Si l'on implante une ébauche d'œil + dans une larve claret (ca), l'œil greffé développe une coloration ca. Comme l'action du milieu + sur l'œil c ne peut s'expliquer que par l'intervention d'une substance qui n'est pas produite en absence du gène + c, de mème la formation du pigment ca par l'œil + implanté dans ca ne peut s'expliquer que par l'absence d'une substance nécessaire à la formation du pigment +.

Mais un tel mécanisme, suffisant pour le cas du développement d'un ceil + implanté dans ca, est insuffisant pour expliquer l'action de B. Cette dernière rentre mieux dans le cadre d'une interprétation différente, qui voit la cause de la non-autodifférenciation de l'œil B implanté dans une larve e, dans le décalage (dans le temps) de la réaction qui mène à la formation du pigment +, par rapport à quelque autre processus intervenant dans cette réaction et se produisant dans un autre organe de la larve. Cette interprétation, qui peut d'ailleurs n'être qu'un cas particulier de la première, trouve une confirmation indirecte dans des expériences de transplantation, dans lesquelles le greffon et l'hôte diffèrent non seulement par la constitution génotypique, mais encore par leur âge. Et, effectivement, l'implantation d'ébauches d'yeux + provenant de larves c âgées de 2 jours et demi depuis l'éclosion de l'œuf, dans des larves àgées de 4 jours, fournit

<sup>(4)</sup> A. H. STURTEVANT, Proc. VI Internat. Cong. Genet., 1, 1932, p. 304-307.

des yeux gressés d'une couleur vermillon ou d'une teinte intermédiaire entre v et +.

Conclusion: L'autodifférenciation ou la non-autodifférenciation des caractères dépend de la nature du milieu génotypique.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la sixation et l'échange des cations chez les êtres vivants. Caractère de généralité des lois d'échange des bases. Note de M. Jean Lavollay, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les zéolithes et les permutites, certains précipités colloïdaux (silice, oxydes de Fe et d'Al) présentent le phénomène d'échange des bases. La terre arable doit le même pouvoir aux argiles et aux colloïdes humiques. En première approximation, la fixation d'un cation par ces substances obéit à la loi de Freundlich,

$$Y = K x^{\frac{1}{p}}, \quad K = \text{const.} \quad \left(\frac{\mathfrak{r}}{p} < \mathfrak{r}\right).$$

En pratique il s'agit toujours d'un échange qui vérifie sensiblement à l'équilibre la relation

$$\left[\frac{C_{i}}{C_{2}}\right]_{\text{réal}} = K \left[\frac{C_{i}}{C_{2}}\right]_{\text{liquide}}^{\alpha} \quad (\alpha \lesssim \tau)$$

dans le cas de deux cations.

Il était légitime de se demander si certains constituants de la matière vivante ne présentaient pas des propriétés analogues. On sait que tel est le cas de l'amidon (¹). Déjà les travaux de Devaux ont proposé la comparaison des pouvoirs absorbants des parois cellulaires et du sol pour les sels dissous. Gènevois et Génaud ont assimilé la cellule vivante à un précipité salin dont les cations s'échangent contre ceux de la solution ambiante. Les expériences de Génaud (²) ont démontré l'équivalence des cations échangés.

A. Croissance des organismes en fonction de la concentration dans le milieu nutritif d'un cation indispensable. — Le calcul montre qu'il est possible de déterminer un intervalle de concentrations x à l'intérieur duquel

la croissance y dépend de x suivant une relation de la forme  $y = kx^{\frac{1}{p}}$ .

(\*) P. GENAUD, Thèse, Paris, 1930.

<sup>(1)</sup> H. TRYLLER, Chem. Zeit., 44, 1920, p. 833.

Tel est notamment le cas: 1° des rendements de culture: a, d'Aspergillus niger (¹) pour des concentrations en magnésium du milieu nutritif de 4 à 50<sup>mg</sup> pour 100<sup>cm³</sup>; b, d'Oidium lactis (²) pour des concentrations en magnésium de 2,5 à 25<sup>mg</sup> pour 100<sup>cm³</sup>; c, de l'Orge (³) cultivé sur sable pour des apports variés de K; 2° de la croissance des jeunes rats (¹) pour des concentrations en Mg < 55<sup>mg</sup> pour 100<sup>g</sup> de régime alimentaire.

B. Concentration d'un cation dans l'organisme en fonction de sa concentration dans le milieu nutritif. — Le calcul montre qu'il existe un intervalle de concentrations x du cation envisagé dans le milieu nutritif pour lesquelles les concentrations du cation dans l'organisme y dépendent de x suivant une loi de la forme  $y = kx^{\frac{1}{p}}$ .

Cet intervalle de concentrations correspond à des conditions physiologiques voisines de la normale.

Tel est le cas de l'absorption : 1° du potassium, par Penicillium glaucum (5), pour des apports de K compris entre 40 et 200<sup>mg</sup> pour 100<sup>cm²</sup>; 2° du magnésium, par l'Aspergillus niger (6), dans l'intervalle 10-100<sup>mg</sup> de mg pour 100<sup>cm²</sup>; 3° du Ca et du Pb, par les cellules de levure de bière (7) dans les intervalles respectifs 20-80<sup>mg</sup> pour 1000 et 200-1000<sup>mg</sup> pour 1000.

Des chapitres A et B on déduit facilement par le calcul que la quantité Y d'un cation présent dans l'organisme s'exprime en fonction du poids P de celui-ci par une relation de la forme  $Y = KP^a$ . Des relations de cette forme ont été signalées par Teissier (\*) à propos des constituants biochimiques de l'insecte en voie de croissance.

C. Rapport de deux cations sixés par l'organisme en fonction de leur rapport dans le milieu nutritif. — Les cations envisagés ici sont Ca, Mg et K. Des expériences antérieures sur le Maïs (°), cultivé en solutions renouvelées et des recherches personnelles sur le Rat, montrent que, toutes choses

<sup>(1)</sup> E. CANALS, Bull. Soc. chim. biol., 11, 1929, p. 15.

<sup>(2)</sup> G. LINOSSIER, C. R. Soc. Biol., 80, 1917. p. 533.

des plantes (trad. Matisse), p. 46.

<sup>(4)</sup> J. LAVOLLAY, Bull. Soc. chim. biol., 13, 1931, p. 1205, et expériences non publiées.

<sup>(5)</sup> BRETIN, MANCEAU et RRY; C. R. Soc. de Biol., 106, 1931, p. 197.

<sup>(8)</sup> E. CANALS, Bull. Soc. chim. biol., 11, 1929, p. 15.

<sup>(7)</sup> P. Génaud, Thèse, Paris, 1930.

<sup>(8)</sup> G. Teissien, Thèse, Paris, 1931.

<sup>(9)</sup> G. BARBIER, C. R. Ac. d'Agric., 20, 1934, p. 386.

égales d'ailleurs et entre certaines limites du rapport dans le milieu nutritif, la relation suivante se vérifie

$$\left[ egin{array}{c} rac{C_4}{C_2} 
ight]_{
m Fixes} = K \left[ rac{C_4}{C_2} 
ight]_{
m Milieu\ nutrith}^{lpha}$$

La fixation et l'échange des cations par les organismes sont donc, en première approximation, conformes aux lois de l'échange des bases. Cette similitude de loi ne doit être considérée que comme une simple présomption d'identité intime; il convient d'envisager celle-ci comme une hypothèse de travail commode.

Si l'on assimile les échanges de cations des végétaux à des échanges de bases on est en mesure de prévoir le sens de variation des rapports Ca/Mg et Ca/K fixés, à mesure que l'on s'élève de la racine aux parties supérieures de la plante. Ces prévisions sont d'accord avec l'expérience.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur un acide-ester contenu dans la racine de valériane officinale. Note de M. Emil Cionga, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons indiqué (¹) l'origine de la matière première et décrit les différentes opérations qui nous ont permis d'isoler la pyrryl-α-méthyl-cétone. Le présent travail est consacré à l'étude de la partie acide des mêmes produits industriels : les sels sodiques provenant de la saturation par une solution à 25 pour 100 de carbonate neutre de sodium, sont débarrassés des corps neutres par l'éther, puis décomposés par une solution d'acide chlorhydrique à 50 pour 100. Les acides libérés sont extraits à l'éther. Après élimination du solvant on obtient un liquide brun à forte odeur valérianique, qu'on distille sous pression réduite. A la suite de nombreux fractionnements on isole un acide liquide (Éb. 120-122° sous omm,60).

3740<sup>g</sup> de résidu industriel donnent 1443<sup>g</sup> de mélange acide. On en prélève 990<sup>g</sup> d'où l'on sépare 375<sup>g</sup> d'acides volatils (Éb. < 86° sous 17<sup>mm</sup>) et 614<sup>g</sup> de résidu; de celui-ci une portion de 402<sup>g</sup> fournit 157<sup>g</sup> d'un liquide bouillant entre 60° et 150° sous 2<sup>mm</sup>. Par des rectifications successives, on isole de cette fraction, 27<sup>g</sup> de l'acide Éb. 120-122° sous 0<sup>mm</sup>,6, soit 1,7 pour 100 du résidu industriel mis en jeu.

Ce produit est incolore ou à peine teinté en jaune, de consistance huileuse et à odeur non désagréable; il ne fixe par le brome.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 780-782.

Constantes physico-chimiques (acide Éb. 120-122° sous o<sup>mm</sup>,60).  $D_0^{16} = 1,0214$ ; ( $\alpha$ ) $_0^{26} = +4°,83$  dans un tube de o<sup>dm</sup>,2; cryoscopie (Rast): 204,7; 226,4; équivalent en KOH; trouvé: 200,8; 202; calculé pour C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O<sup>4</sup> (<sup>2</sup>), 202; N<sub>0</sub><sup>49</sup> = 1,43657, R. M., trouvé 51,95; calculé pour C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O<sup>4</sup> (<sup>1</sup>), 51,56. Analyse: trouvé, C pour 100, 59,86; H pour 100, 8,83; calculé pour C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O<sup>4</sup> (<sup>2</sup>), C pour 100, 59,4; H pour 100, 8,97.

Des essais préliminaires nous ayant montré que des fractions acides correspondantes donnaient, à l'estérification une quantité notable de valérates d'éthyle ou de méthyle, nous avons alors hydrolysé l'acide lui-même en opérant, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide. Dans les deux cas, nous avons obtenu deux acides par distillation des produits de l'hydrolyse : un acide liquide, l'acide isovalérique identifié par son anilide (P. F. 115°) et un acide cristallisant immédiatement après sa distillation. Cet acide se présente sous la forme de paillettes blanches soyeuses, sublimables, très solubles dans l'eau et l'alcool, assez solubles dans l'éther. Purifié par recristallisation de l'éther de pétrole bouillant (Éb. 30-50°), il présente les constantes suivantes: Éb. 124-125° sous 13mm, P. F. 66°, 5-67°, 5;  $(\alpha)_{\rm p}^{24} = -1^{\circ}$ , 56 (dans l'eau); cryoscopie (Rast.): 140,8; équivalent NaOH trouvé : 118,7, 115,8; calculé pour C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>O<sup>3</sup>: 118. Analyse: trouvé C pour 100, 50,8; H pour 100, 8,8; calculé pour C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>O<sup>3</sup>: C pour 100,50,8; H pour 100, 8,5; OH pour 100 (Zerewitinoff) trouvé : 29,7, 30,7; calculé pour C5H10O3, pour 2OH, 28,8.

L'oxydation de cet acide, au moyen de O<sup>2</sup>Pb a permis de caractériser d'une part l'anhydride carbonique et d'autre part l'aldéhyde isobutyrique, isolé sous la forme de 2.4-dinitro-phényl-hydrazone (P. F. 183° bloc.). Le mélange de cette hydrazone avec l'hydrazone préparée à partir de l'aldéhyde isobutyrique de synthèse ne présente pas de dépression du point de fusion.

Ces données nous conduisent à admettre que l'acide cristallisé, obtenu par hydrolyse de l'acide liquide (Éb. 120-122° sous o<sup>mm</sup>,60) est un acide alcool de formule C<sup>5</sup> H<sup>10</sup> O<sup>3</sup>, à savoir : le *l*-α-oxy-β-méthyl-butanoïque ou l'acide α-oxyisovalérique gauche.

L'équation de l'hydrolyse de l'acide-ester est la suivante :

$$C^{10}H^{18}O^4 + H^2O = C^5H^{10}O^2 + C^5H^{10}O^3$$

et nous avons obtenu les deux produits de l'hydrolyse en quantité très voisine de la théorie.

<sup>(1)</sup> Justification dans la suite de la Note.

On trouve peu de renseignements sur les acides  $\alpha$ -oxyisovalériques; seuls, l'acide inactif et son isomère gauche ont été décrits, les deux obtenus par synthèse: E. Fischer et H. Scheibler (†) ont essayé de préparer l'acide gauche, mais, faute de substance, ces auteurs n'ont pu mener à bien la purification de leur produit et durent reconnaître l'impossibilité dans laquelle ils se trouvèrent de donner un point de fusion constant.

En résumé, l'acide liquide (Éb. 120-122° sous 0<sup>mm</sup>,60) de la valériane officinale stabilisée est un acide-ester de formule C¹ºH¹®O³, dont la constitution est la suivante:

$$(CH^3)^2 - CH - CH[O - CO - CH^2 - CH - (CH^3)^2] - COOH.$$

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Comparaison de l'action acétonémiante de quelques lipides alimentaires et de l'huile de ricin. Note de MM. RAOUL LECOQ et RENÉ CAREL, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Les recherches antérieures de Lecoq et Savare ont montré que l'huile de ricin, présente en forte proportion dans un régime, devient une cause de déséquilibre alimentaire qui se manifeste par la production de crises polynévritiques chez le pigeon, malgré l'addition de quantités élevées de vitamines B données sous forme de levure de bière. Ce déséquilibre n'est pas dù à l'apport de substances drastiques ou toxiques car l'huile de ricin peut être utilisée pendant de très longues périodes de temps par l'organisme animal, au même titre que les lipides alimentaires habituels, quand les constituants de la ration présentent entre eux des rapports satisfaisants (2).

Certains auteurs pensent qu'une simple action physique exercée sur le tube digestif par le ricinoléide, principal constituant de l'huile, suffirait à expliquer son action purgative. Il nous a semblé que celle-ci était liée plutôt au déséquilibre nutritif provoqué dans l'organisme par la désintégration de ce corps.

En vue d'établir la prépondérance du phénomène chimique sur le phénomène physique, nous avons dosé dans le sang les corps cétoniques dus à l'ingestion de l'huile de ricin et aussi d'autres lipides, spécialement la graisse de beurre et l'huile d'olive. De cette manière, nous pensions juger

<sup>(1)</sup> Ber. d. chem. Ges., 41, 1908, p. 2891-2902.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 196, 1933, p. 1693, et 198, 1934, p. 1540.

	Acétone + acide acétylacétique.						Acide β-hydroxybutyrique.					
	Avant.	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	Avant.	1/2 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.
					Hum	IAINS.						
				Gı	aisse d	de beurr	ė.					
1	2,35	2,30	1,53	1,89	2,00	2,25	10,87	18,75	13,12	11,37	12,03	12,20
2	1,74	1,43	3,12	1,68	1,22	1,19	5,25	6,62	18,50	9,75	7,50	6,45
3	2,56	5,63	6,65	4,60	4,35	3,75	12,50	10,60	21,87	10,60	8,75	12,87
4	2,81	3,17	4,60	5,12	2,96	2,55	8,75	10,00	47,50	17,42	13,80	20,00
enne	2,36	3,13	3,97	3,31	2,63	2,43	9,34	11,47	25,24	17,28	10,52	12,88
				*				4-51-	13.99			
		- 10			Huile	d'olive.						
1	3,43	2,71	2,81	2,65	3,08	3,20	11,37	15,75	16,33	16,45	12,60	10,80
2	2,56	2,96	2,81	2,56	3,79	3,05	6,87	9,12	9,25	9,37	7,87	6,75
3	2,72	2,45	3,48	3,32	3,18	3,00	13,37	23,75	28, 12	19,40	13,25	12,50
4	1,28	1,25	1,32	1,40	1,35	1,18	8,12	8,50	10,00	11,35	8,40	7,80
renne	2,49	2,34	2,60	2,48	2,83	2,60	9,93	14,28	15,92	14,14	10,53	9,46
				Jen I	Huile .	de ricin.						
1	1,68	1,02	1,79	1,81	1,74	2,08	4,20	7,75	11,80	6,20	6,64	7,10
2	1,53	1,30	2,04	3,07	2,56	2,45	6,25	7,50	14,00	12,75	8,87	6,50
3	1,79	1,43	2,96	1,12	0,76	2,29	18,75	20,00	18,38	6,87	3,75	10,00
4	2,30	2,12	2,40	2,40	2,16	2,09	13,75	40,85	29,37	28,10	18,40	17,80
yenne	1,82	1,46.	2,29	2,10	1,80	2,22	10,73	19,02	18,48	13,48	9,41	10,35
					Ani	MAUX.						
					Bei	urre.						
s (Moy. s/2).	4,52	3,48	3,11	2,68	2,45	2,07	25,01	30,51	33,87	16,40	17,21	19,62
s (Moy. $s/3$ ).	2,56	))	1,97	2,87	2,70	2,54	9,05	))	12,66	19,29	33,60	16,86
(Moy.s/3)	5,68	4,14	3,99	3,36	3,27	4,41	17,80	22,00	21,05	15,70	15,37	11,87
					Huile	d'olive.						
s (Moy. s/2).	2.68	2.61	2.80	2.68	3.32	3.52	30.56	42.68	34,25	33.38	26.12	24.45
s (Moy. $s/3$ ).												
(Moy. s/3)												
					Huile	de ricin.						
- (35								70 02	*02	-0	30.1	25 25
s (Moy. $s/2$ ).									12,73			
s (Moy. $s/3$ ).							13,65					
(Moy. s/3)	4,70	2,62	2,54	2,50	3,68	3,75	15,00	10,02	17,70	9,50	10,02	8,75

si l'huile de ricin passe véritablement dans l'organisme et si elle s'y trouve désintégrée et comburée, ainsi que les autres lipides.

Comme sujets d'expérience, nous avons utilisé comparativement : l'homme, le chien, le lapin et le rat. Les prélèvements étaient effectués, soit à la veine du pli du coude, chez l'homme, soit par ponction intracardiaque, chez le chien et le lapin, soit enfin par décapitation, chez le rat. Les dosages furent pratiqués sur le sang total oxalaté, par la méthode d'Engfeldt et portèrent séparément sur le bloc acétone (acétone + acide acétyl-acétique) et sur l'acide β-hydroxybutyrique. La première prise (à jeun) était suivie de l'ingestion 20<sup>g</sup> (homme), 10<sup>g</sup> (chien), 5<sup>g</sup> (lapin), 2<sup>g</sup> (rat) de corps gras, les prises s'échelonnant ensuite 1/2, 1, 2, 3, 4 heures après. Les résultats trouvés, exprimés en milligrammes pour 100 cm³ de sang total, sont groupés dans le tableau ci-dessus.

Conclusions. — L'élévation de l'acétone totale et plus spécialement du taux d'acide β-hydroxybutyrique dans le sang, qui suit l'ingestion de l'huile de ricin, de même que l'ingestion de graisse de beurre ou d'huile d'olive, fournit une bonne preuve de l'assimilation intestinale de cette huile et de sa désintégration dans l'organisme. Le fait a été constaté aussi bien chez l'homme que chez le chien, le lapin et le rat.

Cependant les variations de l'acétonémie restent trop comparables entre les lipides essayés pour que celles-ci se montrent en relation avec la production possible d'un déséquilibre alimentaire.

Il semble que l'activité de l'huile de ricin ne puisse être attribuée à une simple action physique exercée sur le tube digestif, mais qu'elle doive au contraire être rapportée à une action chimique générale dont le processus reste à préciser.

La séance est levée à 16<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>.

E. P.